

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BÁRBARA MIGLIATO DE CARVALHO

Título: Análise de nanoestruturas periódicas geradas em aço inoxidável por meio
de marcação colorida a laser Ti:Safira femtossegundo

São Carlos

2021

BÁRBARA MIGLIATODE CARVALHO

ANÁLISE DE NANOESTRUTURAS PERIÓDICAS GERADAS EM AÇO
INOXIDÁVEL POR MEIO DE MARCAÇÃO COLORIDA A LASER
TI:SAFIRA FEMTOSSEGUNDO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheira de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

Co-Orientadora: Prof^a. Dr. Fátima Maria Mitsue Yasuoka

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

D331a de Carvalho, Bárbara Migliato
ANÁLISE DE NANOESTRUTURAS PERIÓDICAS GERADAS EM
AÇO INOXIDÁVEL POR MEIO DE MARCAÇÃO COLORIDA A LASER
TI:SAFIRA FEMTOSSEGUNDO / Bárbara Migliato de Carvalho;
orientador Jarbas Caiado de Castro Neto; coorientadora
Fátima Maria Mitsue Yasuoka. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2021.

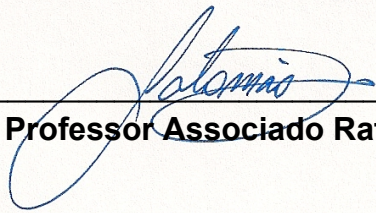
1. Laser femtossegundo. 2. Nanoestruturas. 3.
Marcação colorida. 4. Aço inoxidável. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Bárbara Migliato de Carvalho
Título do TCC / Title: Análise de nanoestruturas periódicas geradas em aço inoxidável por meio de marcação colorida a laser Ti:Safira femtossegundo
Data de defesa / Date: 01/12/2021

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Titular Jarbas Caiado de Castro Neto (orientador)	APROVADO
Instituição / <i>Affiliation</i> : IFSC - FCM/GO - Grupo de Óptica	
Professor Associado Haroldo Cavalcanti Pinto	APROVADO
Instituição / <i>Affiliation</i> : EESC - SMM	
Doutora Fatima Maria Mitsue Yasuoka	APROVADO
Instituição / <i>Affiliation</i> : IFSC - FCM/GO - Grupo de Óptica	

Presidente da Banca / *Chair of the Examining Committee*



Professor Associado Rafael Salomão

*Aos meus pais, minhas irmãs e meu
marido pelo amor, carinho e apoio
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marco Aurelio e Márcia, por tornar tudo isso possível e por lutarem pelo meu futuro e meus sonhos.

Às minhas irmãs, pelo apoio e carinho durante todo esse tempo.

Ao meu marido, por todo suporte, amor e incentivo, acreditando em mim e em meus objetivos.

Aos meus colegas e professores do curso de Engenharia de Materiais e Manufatura por contribuírem para o meu aprendizado e por realizarmos trocas de experiências fundamentais.

Ao Laboratório LIO2A/Grupo de Óptica/IFSC/USP que permitiu a realização do trabalho e a todos os meus colegas de pesquisa, em especial, à Fátima, que tanto me ajudou, ensinou e tornou essa pesquisa possível.

À Universidade de São Paulo e à FAPESP pelo acolhimento e pela oportunidade de aumentar meu conhecimento.

O presente trabalho somente foi possível por meio do Laboratório de Inovações Optrônicas para Oftalmologia e Agricultura do Grupo de Óptica - IFSC – USP, onde o estudo foi realizado; da FAPESP, pelo apoio financeiro dado por meio de bolsa de Iniciação Científica através do CEPOF/USP; e dos demais laboratórios do IFSC e SMM da USP – e aos colaboradores Marcelo de Assumpção Pereira da Silva e Manoel Ricardo Roncon - bem como do DEMA, da Ufscar, que proporcionaram as imagens de MEV, AFM e EDX necessárias para a pesquisa.

A todos que, de alguma forma, contribuíram nesta minha jornada.

“Pesquisar é acordar para o mundo.”

Marcelo Lamy

RESUMO

CARVALHO, B. M. **Análise de nanoestruturas periódicas geradas em aço inoxidável por meio de marcação colorida a laser Ti:Safira femtossegundo.** 2021. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

A utilização de lasers de pulsos ultracurtos no processamento de materiais vem despertando o interesse na pesquisa científica e no mercado de marcação colorida a laser diante das promissoras e inovadoras aplicabilidades desta tecnologia. O trabalho em questão visa estudar a interação do laser femtossegundo com o aço inoxidável, cujo propósito é a geração de cores durante o processo de marcação por meio da formação de nanoestruturas periódicas nas superfícies dos materiais (denominadas de *ripples*). Lasers femtossegundos geram a formação de *ripples* nas superfícies de interação, provocando alterações em sua microestrutura e influenciando, principalmente, suas propriedades ópticas, gerando padrões de cores específicos. Caracterizados pela duração extremamente curta do pulso de luz laser emitida, entre 10^{-12} e 10^{-15} segundos, permitem submeter à superfície do material atingido uma alta energia por um tempo bastante curto, produzindo efeitos interessantes. A partir de determinado nível de energia, este tipo de laser induz estruturas periódicas e orientadas de pequenas ondulações, da ordem de nanômetros, na superfície dos materiais. Tais estruturas periódicas formam uma rede de difração que possuem a propriedade de refletir a luz branca incidente, produzindo cores respectivamente dependentes do ângulo visual. O objetivo do presente trabalho é analisar o processo de geração de nanoestruturas periódicas obtidas com pulsos de laser Ti:Safira femtossegundo na superfície de aço inoxidável por meio da utilização de diversas combinações de parâmetros de marcação (tais como velocidade de varredura, número de repetições etc.), de modo a compreender seus mecanismos e suas consequências na interação da radiação com o material, especialmente na coloração de sua superfície. Foram estudadas as características do processo, obtendo como resultados a visualização de padrões de cores específicas nestas superfícies, bem como resultados referentes às consequências da marcação do material. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Inovações Optrônicas para Oftalmologia e Agricultura do Grupo de Óptica - IFSC – USP.

Palavras-chave: Laser femtossegundo. Aço inoxidável. Marcação colorida. Nanoestruturas.

ABSTRACT

CARVALHO, B. M. **Analysis of Periodic Nanostructures Generated on Stainless Steel by Color Marking using Femtosecond Ti:Sapphire Laser.** 2021. 76 f. Final Paper - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

The use of ultra-short pulse lasers in materials processing has been arousing interest in scientific research and in the color laser marking market, given the promising and innovative applicability of this technology. This work aims to study the interaction of the femtosecond laser with stainless steel, whose purpose is the generation of colors during the marking process through the formation of periodic nanostructures on the surfaces of materials (called ripples). Femtosecond lasers generate the formation of ripples on the interaction surfaces, causing changes in their microstructure and mainly influencing their optical properties, generating specific color patterns. Characterized by the extremely short duration of the emitted laser light pulse, between 10^{-12} and 10^{-15} seconds, they make it possible to submit high energy to the surface of the affected material for a very short time, producing interesting effects. From a certain energy level, this type of laser induces periodic and oriented structures of small waves, in the order of nanometers, on the surface of materials. Such periodic structures form a diffraction grating that has the property of reflecting incident white light, producing colors respectively dependent on the angle of view. The aim of the present work is to analyze the process of generating periodic nanostructures obtained with Ti:Sapphire femtosecond laser pulses on the stainless steel surface using various combinations of marking parameters (such as scan speed, number of repetitions, etc.) in order to understand its mechanisms and its consequences in the interaction of radiation with the material, especially in the color of its surface. The characteristics of the process were studied, resulting in the visualization of specific color patterns on these surfaces, as well as results regarding the consequences of marking the material. The research was developed at the Optronic Innovations Laboratory for Ophthalmology and Agriculture of the Optics Group - IFSC - USP.

Keywords: Laser. Stainless steel. Colored marking. Nanostructures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Emissão estimulada.....	34
Figura 2 - Esquema básico dos componentes principais de um laser.	35
Figura 3 - Nano orifícios feitos por laser femtosegundo.	37
Figura 4 - Nanoestruturas irregulares após (a) uma, (b) duas, (c) dez e (d) mil repetições de aplicações com laser femtosegundo.....	38
Figura 5 - Nanoestruturas periódicas (ripples).....	38
Figura 6 - Interação da luz branca com as redes de difração.....	40
Figura 7 - Células unitárias de face centrada (a) e cúbica de corpo centrado (b).....	41
Figura 8 - Diagrama Ferro-Carbono.	42
Figura 9 - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis.....	42
Figura 10 - Microestrutura dos aços inoxidáveis de estrutura ferrítica (a), martensítica (b), austenítica (c) e duplex (d).....	44
Figura 11 - Componentes principais do sistema de laser de femtossegundo Libra-S. (a) Chiller, (b) Controle do Amplificador, (c) Laptop com softwares instalados, (d) Fonte de Alimentação e controle do Laser Vitesse e (e) SDG e Evolution.....	46
Figura 12 - Configuração do sistema Libra-S.....	47
Figura 13 - Diagrama ótico do stretcher e do compressor.	48
Figura 14 - Montagem do sistema de marcação.....	49
Figura 15 - Esquema do sistema óptico de varredura do laser de marcação.	49
Figura 16 - Amostra ideal para marcação colorida.....	50
Figura 17 - Representação dos movimentos alternados utilizados no lixamento das amostras.	51
Figura 18 – Amostra de teste marcada com variação de parâmetros.	52
Figura 19 - Imagens de amostra marcada: (a) MEV e (b) AFM.....	54
Figura 20 - Amostras após o corte.	55
Figura 21 - Amostras após embutimento e identificação.....	55
Figura 22 - Análise em MEV da amostra 1 dos quadrados números três e cinco, respectivamente.....	56
Figura 24 - Análise em MEV da amostra 1 dos quadrados números (A) um, (B) seis, (C) sete e (D) doze.	57
Figura 25 - Análise em MEV da amostra 1 dos quadrados números (A) quatro e (B) nove. ..	58

Figura 26 - Análise em MEV da amostra 2 dos quadrados números dois e nove, da esquerda para a direita.....	58
Figura 27 - Análise em MEV da amostra 2 dos quadrados números (A) seis, (B) sete, (C) oito e (D) doze.	59
Figura 28 - Análise em MEV da amostra 2 dos quadrados números quatro e dez., respectivamente.....	60
Figura 29 - Análise em MEV da amostra 2 do quadrado nove.	60
Figura 30 - Análise em MEV do quadrado 6 das amostras (A) 1, (B) 2 e (C) 3.....	61
Figura 31 - Análise em MEV do quadrado 5 das amostras (A) 1, (B) 2 e (C) 3.....	61
Figura 32 - Análise em MEV do quadrado 12 das amostras (A) 1 - aço 316L e (B) A - aço 304.....	62
Figura 33 - Análise em MEV dos quadrados (A) 6 - amostra 1 (B) 6 - amostra A (C) 7 - amostra 1 e (D) 7 - amostra A.	62
Figura 34 - Análise em MEV dos quadrados (A) 9 - amostra 1 e (B) 9 - amostra A.....	63
Figura 35 - Análise em MEV dos quadrados (A) 8 - amostra 2 (B) 8 - amostra B (C) 7 - amostra 3 e (D) 7 - amostra C.....	64
Figura 36 - Análise em MEV dos quadrados (A) 11 - amostra A (B) 10 - amostra B (C) 9 - amostra C e (D) 10 - amostra C.....	65
Figura 36 - Análise em AFM do quadrado 7 da amostra teste.....	66
Figura 37 - Perfil de rugosidade do quadrado 7 da amostra teste.....	66
Figura 39 – Análise em AFM do quadrado 1 da amostra teste.	67
Figura 40 - Perfil de rugosidade do quadrado 1 da amostra teste.....	67
Figura 41 - Análise em EDX do metal base da amostra teste.	68
Figura 42 - Análise em EDX do quadrado 7 da amostra teste.	68
Figura 43 - Cores geradas nas amostras 1, 2 e 3 (da esquerda para a direita) de aço inoxidável 316L.	68
Figura 44 - Cores geradas nas amostras A, B e C (da esquerda para a direita) de aço inoxidável 304.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros da amostra teste.....	52
Tabela 2 - Parâmetros de marcação das amostras.....	53
Tabela 3 - Coloração das marcações das amostras do aço 316L.....	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	31
1.1 Objetivos	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	34
2.1 Laser.....	34
2.2.1 Laser Ti:Sa Femtosegundo	35
2.2 Nanoestruturas	37
2.3 Marcação Colorida.....	39
2.4 Aço inoxidável.....	40
3 METODOLOGIA.....	45
3.1 Laser.....	45
3.2 Preparação de amostras.....	49
3.3 Marcação	51
3.4 Análises	54
4 RESULTADOS.....	55
4.1 Amostras.....	55
4.2 Análises.....	55
4.2.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	56
4.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	65
4.2.3 Espectroscopia de Raio-X (EDX).....	68
4.3 Marcação e coloração.....	69
5. CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

Desde que foram observados pela primeira vez, há cinco décadas, as nanoestruturas geradas por laser femtosegundo (*ripples*) atraíram pesquisadores e indústrias devido às suas funcionalidades. São estruturas formadas pela interação da luz em vários tipos de materiais através da modificação em sua superfície, tornando seu estudo de extrema importância para controlar a sua formação e as características desejadas no material em análise. Para isso, pesquisas na área se concentram em entender como o laser responsável pela formação dos *ripples* influencia as características dessas nanoestruturas, já que seus parâmetros influenciam diretamente nas propriedades destas. (1) (2) (3) (4) (5)

A marcação a laser é utilizada há mais de dez anos em diversos tipos de materiais. O objetivo desse processo é produzir uma característica permanente na superfície de um material que pode ser aplicada para fins informativos ou decorativos em forma de textos, imagens ou códigos. Uma das aplicações dos *ripples* são as marcações coloridas, já que as nanoestruturas periódicas formadas geram propriedades ópticas interessantes na superfície do material. Os diversos padrões de cores são gerados pelo fenômeno de difração de acordo com a orientação dos *ripples* e podem ser alterados variando o ângulo de incidência da luz branca. (6)

Um dos materiais empregados para marcação é o aço inoxidável, pois apresenta várias aplicações devido às suas propriedades mecânicas, metalúrgicas e físicas. Sua aplicabilidade é muito abrangente devido à versatilidade e beleza, como facilidade de limpeza e esterilidade que permite sua utilização como instrumentos cirúrgicos, superfície clara (uma vantagem estética), resistência a altas temperaturas e elevada resistência à corrosão em vários meios. Esta última propriedade ocorre pela formação de um filme passivo protetor, que funciona como uma barreira entre o material e o ambiente em que está inserido. O Cromo é o principal responsável por esta proteção por formar uma película resistente que se forma em contato com o oxigênio do ar (7) (8).

Os materiais nanoestruturados possuem um vasto campo de aplicações, sendo de grande importância para a indústria em crescimento e para o desenvolvimento econômico e social. Os novos produtos obtidos com essa tecnologia abrangem desde o campo alimentício até as mais sofisticadas indústrias de eletrônicos. Em relação às demais técnicas de marcação existentes, o método por feixe de laser ultracurto tem sido utilizado primordialmente em materiais metálicos, devido à sua aplicabilidade em escala industrial por causa de sua alta durabilidade, limpeza, alta velocidade de varredura e excelente reprodutibilidade.

Para esse estudo, foram utilizados os aços inoxidáveis 316L e 304 com o objetivo de comparar as nanoestruturas formadas em diferentes tipos de aço inoxidáveis, buscando analisar se a diferença de composição química influencia na marcação. Uma amostra teste foi marcada antes das amostras utilizadas no trabalho para ideia inicial dos parâmetros a serem utilizados.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é analisar o processo de geração de nanoestruturas periódicas obtidas com pulsos de laser Ti:Safira femtossegundo na superfície de aço inoxidável. O elemento inovador neste trabalho seria analisar e avaliar o efeito dos parâmetros (velocidade, número de varreduras, espaçamento e outros) necessários para marcação de superfícies de modo a compreender seus mecanismos e suas consequências na interação da radiação com o material, principalmente na coloração de sua superfície.

A aplicabilidade dos resultados deste projeto se destina à marcação decorativa, identificação de produtos com relação à marca (logotipos, por exemplo), identificação de produtos por códigos de barras ou *QR code* ou identificação de produtos via efeitos difrativos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Laser

O conhecimento do Laser foi um dos grandes feitos conquistados pela ciência no âmbito da Óptica. Desde o princípio dos tempos, a luz e suas propriedades têm encantado os diversos povos que, por sua vez, passaram a estudá-la, bem como sua interação com os materiais. Dos estudos da luz e posteriores descobertas relacionadas à eletricidade e ao magnetismo, surgiu a ideia de combiná-los e criar esse objeto tão peculiar.

O funcionamento do laser é baseado em interação de luz com a matéria, sendo um tipo de radiação eletromagnética e, por conta disso, surgiu o próprio termo LASER, criado pelas letras iniciais da frase “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”. Ele se baseia em um conceito apresentado por Einstein conhecido como emissão estimulada. Nesse processo, um elétron que está em um estado excitado é atingido por um fóton advindo de uma radiação, fazendo com que o átomo volte ao estado de equilíbrio, emitindo outro fóton com energia igual à que o atingiu e mesma frequência, direção de propagação, fase e polarização. Esse fóton emitido, atinge outro elétron e, assim, consecutivamente. Quando o número de átomos excitados for maior dos que estão no estado fundamental, ou seja, quando houver o que chamamos de inversão de população, então o laser emitirá luz. A Figura 1 ilustra esse processo.

(9)

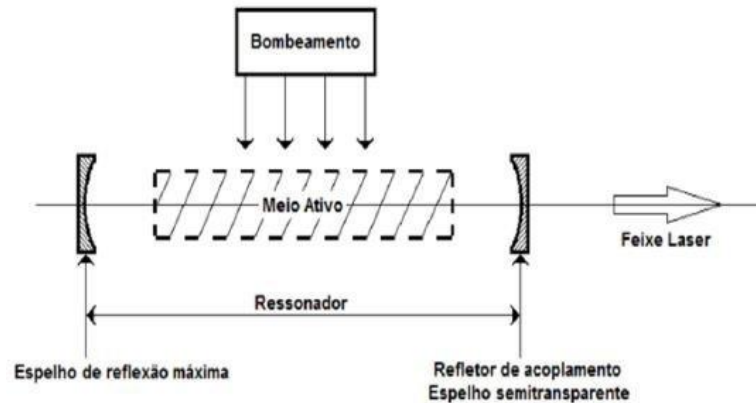
Figura 1 - Emissão estimulada.



FONTE: OLIVEIRA, 2011.

Os principais componentes de um laser são o meio ativo - meio onde existem mais átomos em um estado excitado que no estado fundamental, podendo ser sólido, líquido ou gasoso, uma fonte de energia externa que origina a emissão estimulada e uma cavidade ressonante que aumenta a intensidade da luz emitida. A Figura 2 ilustra a montagem básica de um laser. (10)

Figura 2 - Esquema básico dos componentes principais de um laser.



Fonte: NETO, 2020.

Existem diversos tipos de laser sendo normalmente classificados pelo meio ativo: laser de estado sólido, que utilizam como meio ativo materiais sólidos de estrutura cristalina ou vítrea; de gás, tendo como princípio uma descarga de corrente elétrica através de um gás; líquido, utilizam soluções líquidas; *excimer lasers*, que usam gases reativos, mantido por reações químicas; e semiconductor, utilizando um diodo semiconductor (11). Eles também podem ser classificados por comportamento temporal, podendo ser contínuo, ou pulsado. (12)

Sua utilização é extremamente ampla, sendo usado tanto em indústrias como em áreas médicas, contendo diversos tipos de aplicações. Sua alta aplicabilidade se deve a vantagens como alta precisão, rapidez de processo, tamanho do equipamento (principalmente na área médica e estética), seus efeitos térmicos, a capacidade de ablação de material, dentre outras propriedades. (13)

2.2.1 Laser Ti:Sa Femtosegundo

Nas últimas décadas, o uso de laser femtosegundo aplicado em vários materiais tem ganhado a atenção de muitos pesquisadores. O laser de Ti:Sa é o mais comum entre os lasers femtosegundo e o mais utilizado comercialmente, possuindo 800 nm de comprimento de onda.

O laser Ti:Sa femtosegundo é um tipo de laser sólido pulsado que utiliza como meio ativo um cristal conhecido como Titânio:Safira, produzido pela introdução de Ti_2O_3 no cristal hospedeiro Al_2O_3 . Ele exibe alta resistência ao estresse quando induzido termicamente, permitindo que ele seja opticamente bombeado em potências médias relativamente altas, sem perigo de fratura. Este recurso, juntamente com sua alta seção de emissão estimulada e alto

ganho correspondente, permite que Ti:Sa seja usada como um material a laser ativo a taxas razoáveis de repetição temporal. O íon de titânio Ti^{3+} é o responsável pela ação desse laser. (14)

Para se criar as nanoestruturas na superfície dos materiais é necessário que o laser seja pulsado, sendo que cada pulso seja extremamente curto (menor do que 10^{-12} segundos). Além disso, o pulso deve possuir um mínimo de energia para alcançar determinados limiares físicos para o surgimento de tais estruturas.

Lasers femtossegundos atendem ao requisito de pulso ultracurto, porém, em relação à energia do pulso, é necessária uma amplificação. Entretanto, amplificar tais sinais de tempos ultracurtos exige um sofisticado e complexo sistema de controle eletrônico que, além de atuar na otimização da amplificação, garanta a proteção do sistema, já que esta pode danificar facilmente os sistemas ópticos presentes.

O sistema de amplificação conhecido como Amplificação Regenerativa é extremamente útil neste caso. Esta se baseia no confinamento por polarização de um único pulso de um trem de pulsos de modos-oscilantes (pulsos de saída de uma cavidade onde o laser de femtossegundo foi gerado ou simplesmente laser semente), de modo que a amplificação deste pulso atinge um nível de energia apropriado e em seguida liberada intracavidade. A amplificação é fortemente dependente do sincronismo entre o trem pulso semente (operando em MHz) e o ressonador amplificador, bombeado por um laser tipicamente em 1 KHz. Isto exige um controle eletrônico preciso e de alta velocidade. O aprisionamento e a liberação do pulso são realizados por dispositivos óptico-elétricos conhecidos como *Pockel Cell*, que possuem a capacidade de controlar precisamente a direção de polarização da luz em função de uma voltagem aplicada. Tal voltagem tipicamente pode alcançar alguns milhares de volts necessitando, portanto, de uma fonte eletrônica de potência robusta.

Um dado fundamental do funcionamento dessas *Pockels Cells* é que o chaveamento deve ocorrer nos tempos precisamente corretos, pois do contrário, por exemplo, um erro de poucos nanossegundos resultará em múltiplos pulsos na saída da cavidade. Portanto, o controle de sincronismo entre todos os sinais envolvidos no processo é absolutamente fundamental para se ter, na saída, laser pulsado amplificado e estável. (15)

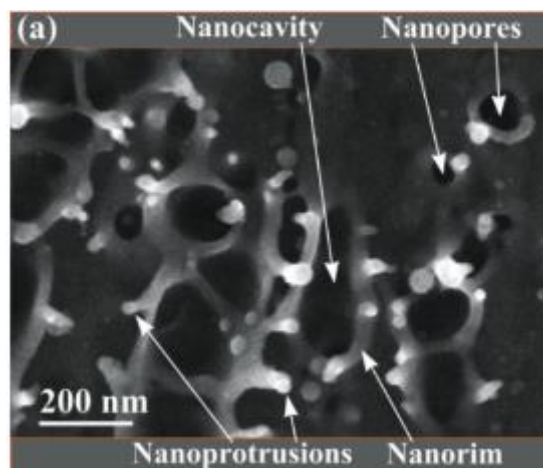
Dentre as vantagens de se utilizar o laser femtosegundo para criação de nanoestruturas temos a possibilidade de ser utilizado em quase todos os tipos de materiais (metais, semicondutores, polímeros, vidros, dentina), capacidade de ser aplicado em superfícies que não são planas, de produzir nanoestruturas nas áreas superficiais desde microescala até macroescala e realizar procedimentos em alta velocidade em condições ambientes, sem ter a necessidade de sala com ambiente controlado. (16)

2.2 Nanoestruturas

As nanoestruturas produzidas por meio de incidência do laser femtosegundo podem ser classificadas em nano orifícios, nanoestruturas irregulares e estruturas periódicas ou quase-periódicas.

Uma das possibilidades de utilização do laser femtossegundo é o de realizar nano orifícios em um metal através da ablação do laser ligeiramente acima do limiar do material. Sob estas condições de operação, apenas a parte central do feixe de laser focalizado pode modificar a estrutura do metal, resultando em um nano orifício. A Figura 3 ilustra esse tipo de perfuração.

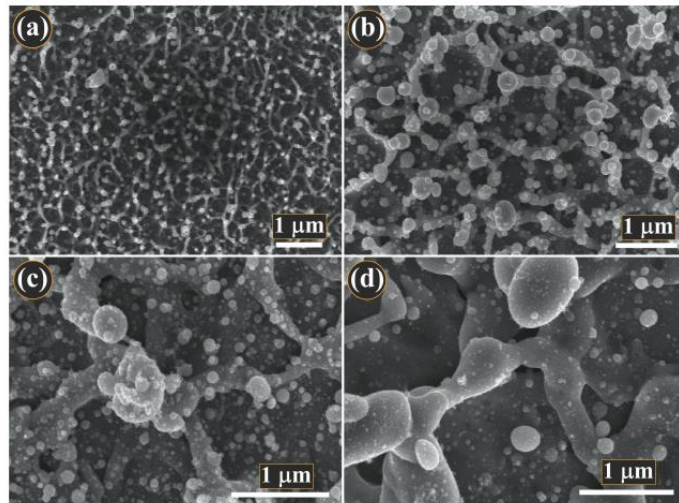
Figura 3 - Nano orifícios feitos por laser femtosegundo.



FONTE: VOROBYEV (2013)

A segunda possibilidade é a geração de nanoestruturas irregulares sem periodicidade que podem resultar de diversas combinações de parâmetros do laser (velocidade, espaçamento etc.). Normalmente, o tamanho médio das estruturas aumenta com o aumento de números de repetições do laser. A Figura 4 mostra esse tipo de estrutura de acordo com o número de repetições.

Figura 4 - Nanoestruturas irregulares após (a) uma, (b) duas, (c) dez e (d) mil repetições de aplicações com laser femtosegundo.

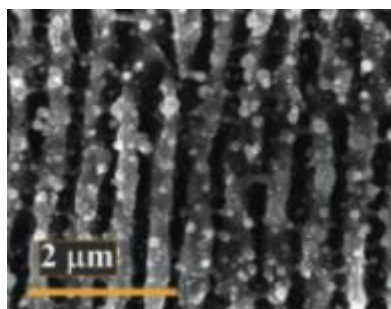


FONTE: VOROBYEV (2013)

Estruturas periódicas, conhecidas como *ripples*, são consideradas as menores estruturas que podem ser geradas pela interação da radiação laser de pulso ultracurto sobre a superfície dos materiais, como metais, semicondutores e polímeros. Elas possuem um período na ordem do comprimento de onda do laser e são orientadas perpendicularmente à polarização da luz incidente.

A interferência entre a luz do laser polarizada linearmente e os plásmons polaritons de superfície (SPPs) – formados pela junção da quantidade de energia advinda da oscilação de elétrons de condução e os fótons da radiação incidente - causa uma modulação espacial periódica da energia depositada na amostra irradiada. Isso leva à modulação espacial da superfície (após o término do pulso do laser de femtossegundo) e à formação da estrutura periódica. A Figura 5 mostra esse tipo de nanoestrutura. (16) (17)

Figura 5 - Nanoestruturas periódicas (ripples).



FONTE: VOROBYEV (2013)

Há um grande campo de aplicações dessas nanoestruturas, já que tem a capacidade de modificar propriedades, realizar marcações e, inclusive, inibir o anexo de bactérias na superfície. A habilidade de marcar permanentemente uma superfície vem sendo pesquisado em diversas áreas do conhecimento, principalmente em aplicações industriais.

Estudos sobre a interação entre o laser e a matéria revelaram a criação de nanoestruturas periódicas resultantes da interação do pulso do laser femtossegundo com a superfície do material quando a energia está próxima ao limiar de ablação. (17)

2.3 Marcação Colorida

Devido ao seu potencial de aplicação, os *ripples* têm sido de grande interesse em pesquisas, inclusive na área de marcação colorida para decoração, antifalsificação ou armazenamento de dados ópticos. A nanoestrutura formada possui três características principais: amplitude, periodicidade e orientação, sendo de grande importância o controle dessas propriedades para atingir a função desejada. (18)

Os *ripples* dependem fortemente da fluência do feixe incidente – ou seja, a energia fornecida por unidade de área em um determinado período de tempo - e da velocidade de varredura. A periodicidade é dependente do comprimento de onda do laser utilizado e sua orientação com relação à polarização, criando um certo padrão de cores dependente do ângulo de incidência de luz branca. Essas relações podem ser observadas pela Equação 1.

Equação 1 - Relação entre periodicidade e comprimento de onda do laser.

$$d = \frac{\lambda}{\operatorname{Re}\left(\sqrt{\frac{\epsilon_b \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}\right)} \quad (1)$$

FONTE: TAHSEEN JWAD (2018)

Onde d é o período dos *ripples*, λ é o comprimento de onda do laser e ϵ_b e ϵ_m são funções complexas dielétricas do material foto excitado e ϵ_d é a constante dielétrica no ar ($\epsilon_d = 1 + 0i$).

A periodicidade das nanoestruturas é da ordem do comprimento de onda do laser e a estrutura periódica age como rede de difração, sendo dependente do ângulo de orientação dos *ripples* e do ângulo de incidência da luz, de acordo com a Equação 2.

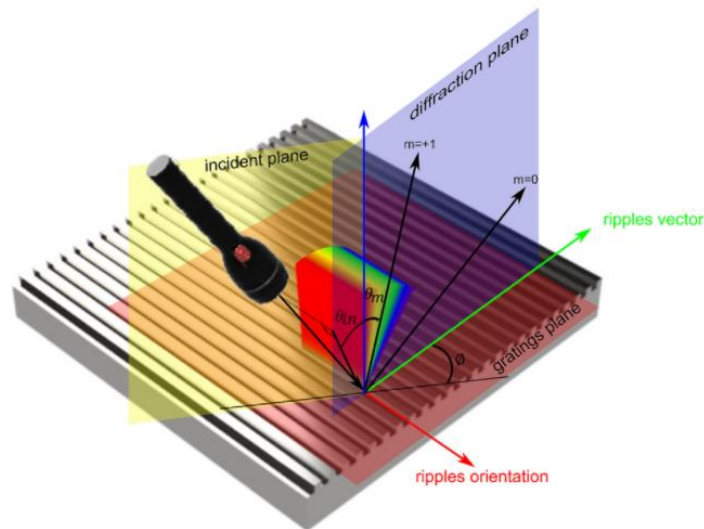
Equação 2 - Ordem de difração dependente dos ângulos dos ripples e da incidência de luz.

$$m * \lambda = d(\sin \theta_m - \sin \theta_{in} * \cos \phi) \quad (2)$$

FONTE: TAHSEEN JWAD (2018)

Na qual m é a ordem de difração, θ_m o ângulo de difração, θ_{in} o ângulo de incidência da luz e ϕ o ângulo azimutal entre o vetor de grade e o vetor incidente de luz no plano de grade. A luz é difratada quando a luz incidente é normal às ondulações e sua intensidade depende do ângulo azimutal ϕ . A Figura 6 ilustra a interação da luz com as redes de difração. (19)

Figura 6 - Interação da luz branca com as redes de difração.



FONTE: TAHSEEN JWAD (2018)

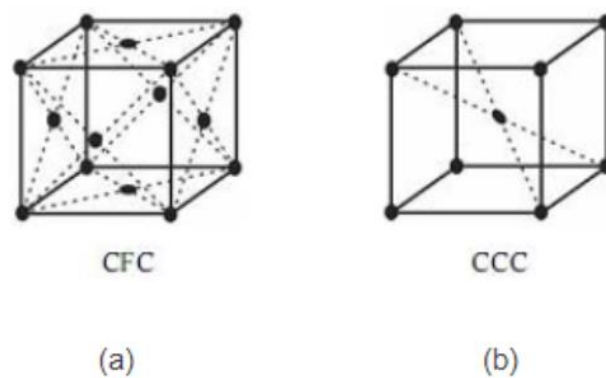
Por meio da marcação a laser ultracurto via geração de nanoestrutura, não há criação de óxidos na superfície do material que poderiam causar alterações em sua composição, influenciando suas propriedades. (20)

2.4 Aço inoxidável

O aço inoxidável é uma liga metálica desenvolvida para ser mais resistente ao desgaste, composto basicamente por ferro, carbono e cromo. Há uma série de famílias de aço inox, cada

uma com características específicas. O critério utilizado para diferenciação das três principais é a forma alotrópica do átomo de ferro - alfa, beta e gama - que é dependente da temperatura utilizada. Essas formas, ao se combinarem com o átomo de carbono, criam células cúbicas unitárias distintas cujas características são diferentes - corpo centrado e face centrada - ilustradas pela Figura 7, cujo formato está associada à sua capacidade de absorção de carbono. (21)

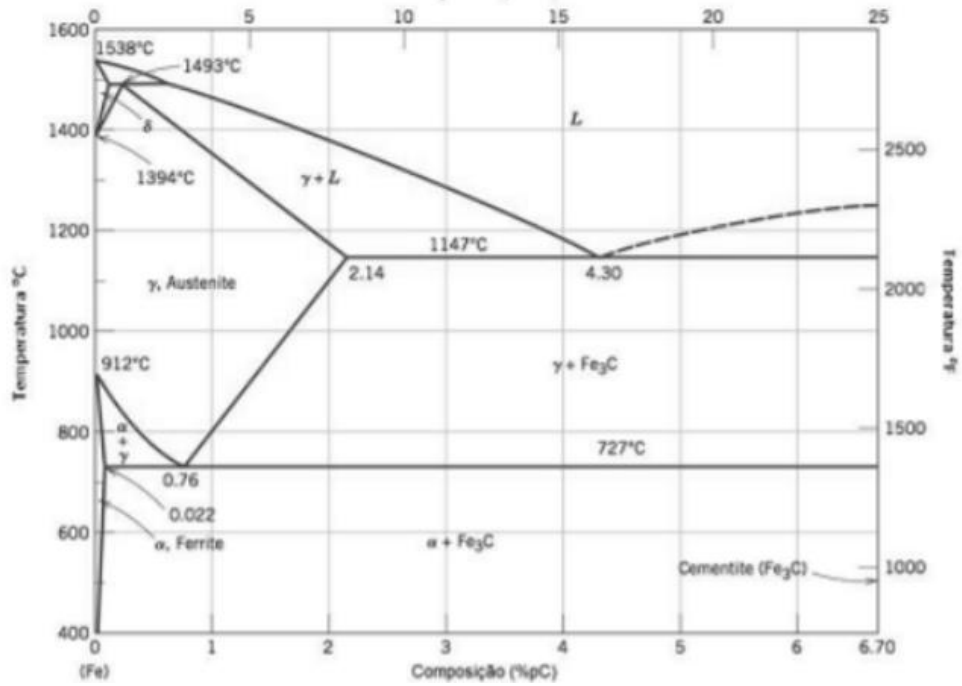
Figura 7 - Células unitárias de face centrada (a) e cúbica de corpo centrado (b).



FONTE: CALLISTER (2002)

A ferrita é uma célula cúbica unitária de corpo centrado (alfa) com baixa capacidade de dissolução de carbono. Em temperaturas próximas a 900°C, a ferrita se transforma em austenita (cúbica de face centrada - gama), com alta capacidade de dissolver carbono. Entretanto, quando a liga é resfriada rapidamente, não há tempo para difusão completa dos átomos; forma-se, então, a martensita, uma estrutura muito dura. A temperatura e composição de carbono influenciam na definição de cada célula nas ligas e podem ser estudadas por meio de um diagrama ferro-carbono, observado na Figura 8.

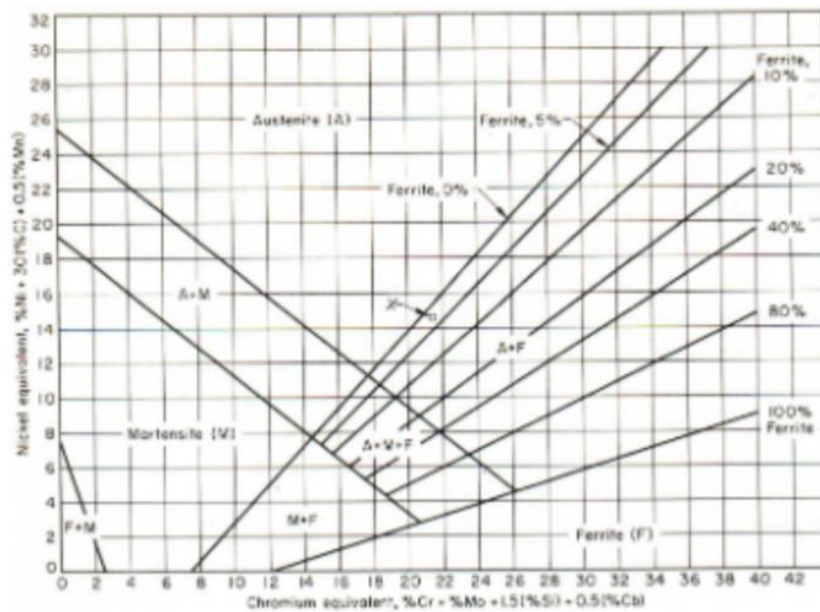
Figura 8 - Diagrama Ferro-Carbono.



FONTE: CALLISTER (2002)

Ao adicionar outros elementos nas ligas de aço, como cromo e níquel no caso de aços inoxidáveis, o diagrama muda de acordo com o aumento do teor desses outros elementos, conforme a Figura 9.

Figura 9 - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis.

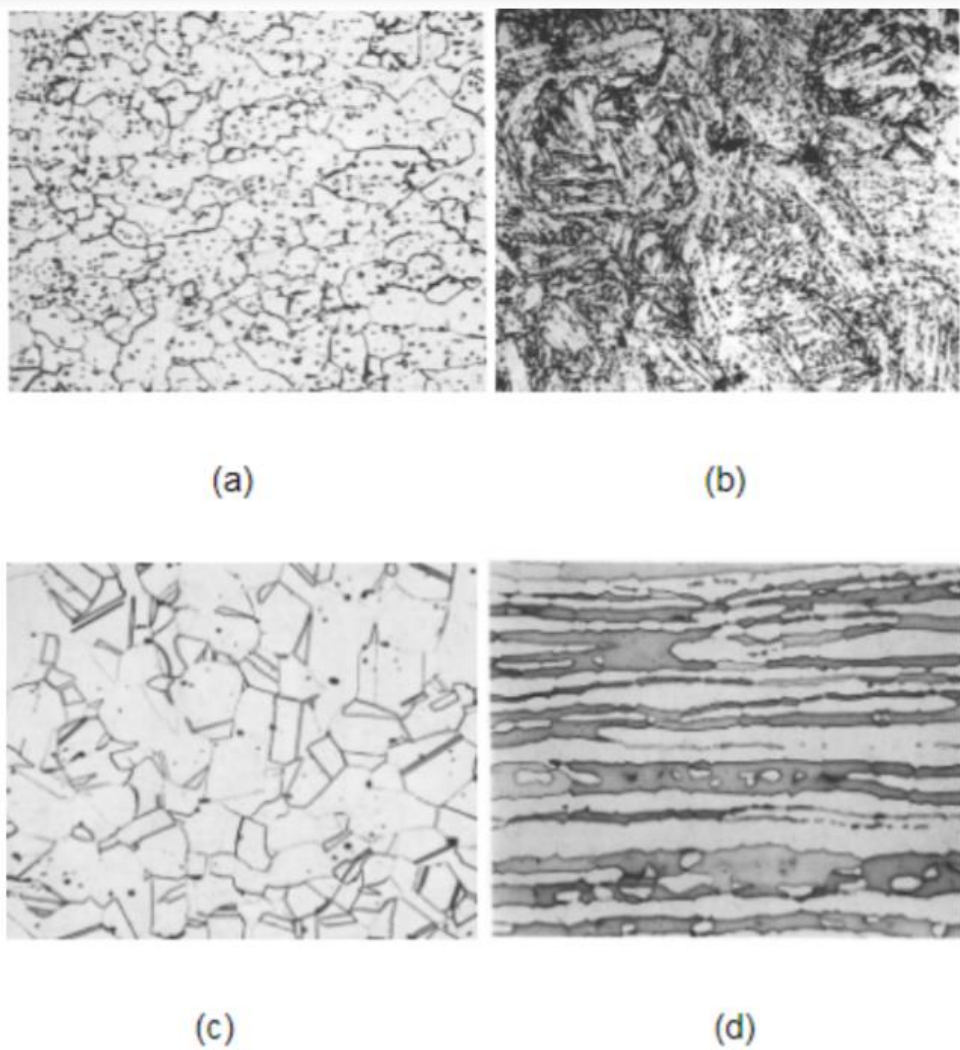


FONTE: CALLISTER (2002)

O aço inox martensítico, como o 410 e 420, possui de 11 a 13% de cromo, é ferromagnético e, devido à sua dureza combinada com propriedades inoxidáveis, é utilizada em altas temperaturas. Possui susceptibilidade em absorver hidrogênio, podendo resultar em fraturas ou trincas. Possui baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas. As ligas ferríticas, como 409 e 430, possuem cerca de 15 a 18% de cromo, o que leva a ter resistência à corrosão maior do que as ligas martensíticas; também são ferromagnéticas e resistentes em alta temperatura.

As ligas austeníticas, como 304, 310 e 316L, normalmente não são magnéticas e possuem adição de elementos como níquel e manganês - que estabilizam a austenita e melhoram a resistência mecânica. Essas ligas possuem a combinação de alta resistência à corrosão, à alta temperatura, além de boa ductilidade e fácil fabricação, possuindo propriedades mecânicas notáveis. As propriedades químicas são melhoradas com a adição de molibdênio e ataques intergranulares podem ser diminuídos com a adição de nióbio e titânio. Outras ligas como duplex (50% ferrita e 50% austenítica), endurecidas por precipitação (com adição de molibdênio), de alto desempenho (50% ferro) e de níquel também são utilizadas dependendo do critério necessário para o uso. (22) Na Figura 10 é possível observar a microestrutura de alguns tipos de aço inoxidáveis.

Figura 10 - Microestrutura dos aços inoxidáveis de estrutura ferrítica (a), martensítica (b), austenítica (c) e duplex (d) ampliadas 400 vezes.



FONTE: CALLISTER (2002)

3 METODOLOGIA

3.1 Laser

No trabalho em questão, foi utilizado um sistema de laser Libra-S controlado por computador capaz de produzir pulsos de femtossegundo com energia de 1mJ e que trabalha na faixa de 100 fs, com comprimento de onda de 800 nm, tendo uma taxa de repetição 1 kHz. Possui potência média de 1000mW e diâmetro de feixe de 6,0 mm. O sistema Libra é composto por cinco módulos principais: parte óptica, refrigeração por circuito fechado de água destilada (*chiller*), computador com o software de controle (EzCad2) e gerador de sinais de sincronização (Synchronization and Delay Generator - SDG). A Figura 11 mostra esses componentes principais.

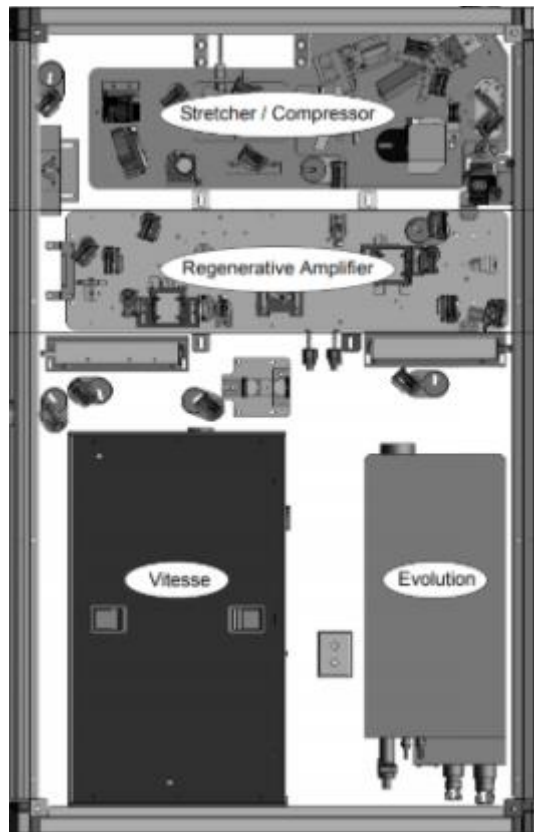
Figura 11 - Componentes principais do sistema de laser de femtossegundo Libra-S. (a) Chiller, (b) Controle do Amplificador, (c) Laptop com softwares instalados, (d) Fonte de Alimentação e controle do Laser Vitesse e (e) SDG e Evolution.



Fonte: Libra adaptado ao sistema de marcação - LIO2A/ IFSC/USP.

A parte de óptica é composta por cinco módulos: fonte de laser primária ou semente, baseado em cristal de Ti:safira que opera na faixa de femtossegundos (VITESSE), Laser de bombeio pulsado baseado em Nd:YLF que opera em 527nm (EVOLUTION-15), Amplificador Regenerativo (RA), Stretcher/Compressor e módulo de interface eletrônico do conversor analógico digital (Digital-to-analog converter - DAC). A Figura 12 ilustra o sistema Libra-S.

Figura 12 - Configuração do sistema Libra-S.



Fonte: COHERENT.

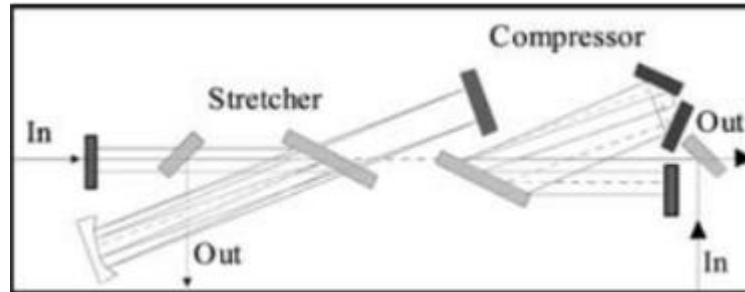
Vitesse é um laser de estado sólido contínuo bombeado por diodo, que bombeia o laser de estado sólido pulsado *mode-locked* Ti:Safira sintonizável em 795 nm a 805 nm, largura de pulso de 100 fs e potência de saída de 1 W. O Evolution-15 é um outro laser de estado sólido pulsado *Q-switched* bombeado por diodo, porém utilizando Nd:YLF como meio ativo, que alimenta o Amplificador Regenerativo (RA). Este último é um módulo fechado possuindo um sistema de resfriamento, mantendo o laser mais estável e menos suscetível a mudanças de temperatura. O *stretcher* e o compressor são responsáveis por otimizar o espaço percorrido pelo feixe, além de manter a boa performance do laser, usando grades de difração. O *stretcher* utiliza um espelho curvo de ouro para reverter a dispersão da velocidade de grupo (GVD)¹ do feixe do laser, de forma que o pulso é positivamente *chirped*² (oposto do compressor) e altera a altura do feixe para que possa ser facilmente extraído por outro espelho. Para poder usar uma grade ao compressor, um retrorefletor horizontal é incorporado ao sistema. Os retrorefletores

¹ GVD é o acrônimo de *group velocity dispersion*, que indica a dependência em frequência da velocidade com que o envelope de um pulso óptico de banda estreita se propaga em um meio.

² *Chirp* de um pulso óptico é a dependência do tempo de sua frequência instantânea. Especificamente, um up-chirp (down-chirp) significa que a frequência instantânea aumenta (diminui) com o tempo.

verticais são usados para dobrar a passagem do pulso e separar o feixe de entrada e saída, tanto para o *stretcher* quanto para o compressor. O compressor reverte o efeito do *stretcher* e o pulso é comprimido aproximadamente a sua duração original (23). A Figura 13 ilustra o diagrama óptico do *stretcher* e compressor.

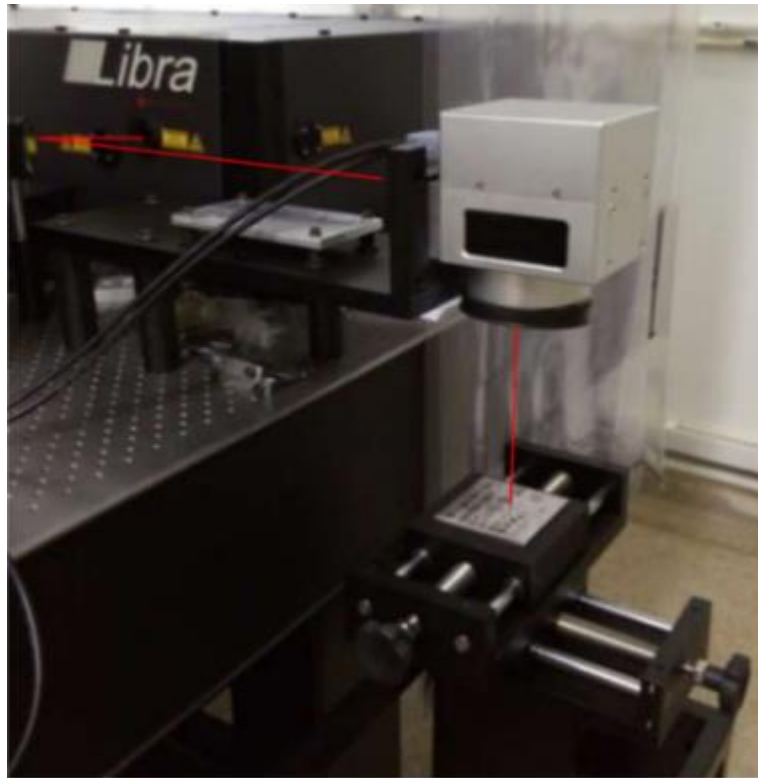
Figura 13 - Diagrama óptico do *stretcher* e do compressor.



Fonte: COHERENT.

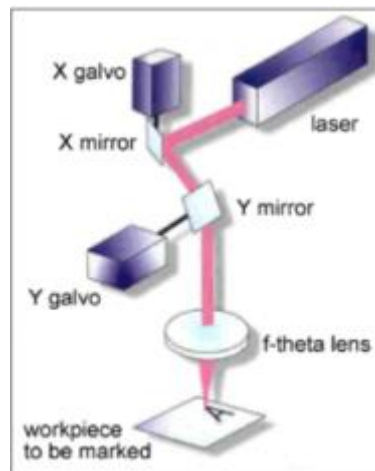
Na montagem do sistema de marcação é imprescindível o controle preciso de um conjunto de parâmetros do sistema, que incluem os ajustes do laser e do subsistema de gravação gerenciado por software, para gerar as nanoestruturas adequadas à obtenção de cores visualizadas nas superfícies dos materiais. A Figura 14 e a Figura 15 mostram, respectivamente, a montagem do sistema e o esquema de marcação descritos.

Figura 14 - Montagem do sistema de marcação.



Fonte: Libra adaptado ao sistema de marcação - LIO2A/ IFSC/USP.

Figura 15 - Esquema do sistema óptico de varredura do laser de marcação.



Fonte: Sintec Optronics (25)

3.2 Preparação de amostras

As amostras de aço inox austenítico 304 e 316L foram embutidas, cortadas de uma mesma face de uma chapa e, posteriormente, preparadas por meio dos processos de lixamento e polimento. O lixamento foi feito manualmente com lixas de granulometria de 400, 600, 1200

e 2000. O polimento foi feito com alumina utilizando panos de polimento específicos em uma politriz. Em seguida, uma limpeza adequada foi realizada utilizando álcool para retirada de possíveis resíduos que poderiam riscar a amostra. A superfície da amostra é extremamente importante na marcação colorida, já que influencia a formação dos *ripples*, por isso deve ser trabalhada corretamente buscando planicidade e homogeneidade superficial. A Figura 16 ilustra uma amostra ideal para marcação colorida.

Figura 16 - Amostra ideal para marcação colorida.



FONTE: Autora.

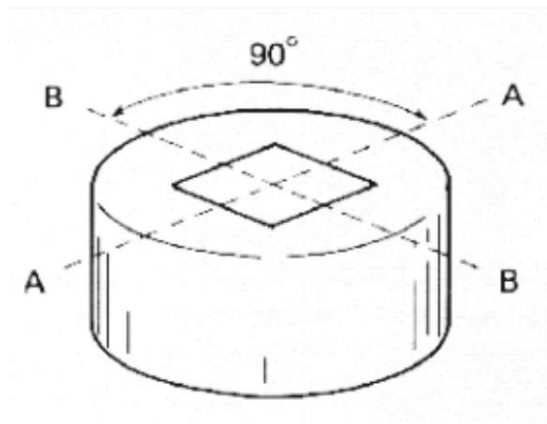
Portanto, esse processo é composto das seguintes etapas:

- Seleção das amostras
- Localização da região a ser estudada
- Seccionamento
- Embutimento
- Identificação
- Lixamento
- Polimento
- Limpeza

Inicialmente, um número representativo de amostras foi determinado, assim como localização e orientação do corte da chapa de aço inoxidável que foi a base de análise do projeto. Após o seccionamento nas proporções desejadas (quadrado de 2,5 cm de lado), foi realizado o embutimento das amostras em resina polimérica (T-208) e a identificação das amostras. Em seguida, as amostras foram lixadas para diminuir a rugosidade superficial, aumentando, assim, a qualidade da imagem obtida. Essa etapa foi realizada com lixas de granulometrias acima de

400 *meshes* com movimentos alternados em 90° a fim de se obter uma superfície "espelhada", como mostra a Figura 17.

Figura 17 - Representação dos movimentos alternados utilizados no lixamento das amostras.



FONTE: PANTOVANI

Por fim, as amostras foram polidas com panos de polimento adequados, para adquirirem uma superfície plana e livre de riscos residuais do lixamento e aumentar sua refletividade. (24)

Uma amostra teste foi preparada da mesma forma a fim de se realizar uma primeira observação da coloração e uma seleção de parâmetros para serem estudados, porém esta não foi embutida em resina.

3.3 Marcação

Os parâmetros velocidade de varredura, taxa de repetição e espaçamento entre as varreduras do laser foram variados durante as marcações por meio do software EzCad2 para análise da influência de cada um na formação dos *ripples* e na cor visualizada após o procedimento.

Antes da realização das marcações das amostras apresentadas nesse trabalho, várias amostras foram marcadas com diversos parâmetros aleatórios até que fossem obtidos parâmetros mais adequados para estudo com base nas colorações obtidas nessas marcações prévias.

Após essa análise, os melhores parâmetros com relação à obtenção de coloração mais visível foram selecionados e uma amostra teste foi marcada apenas com esses valores cujo resultado interessasse ao estudo em questão. Tal amostra era quadrada de aço inox 316L de dimensão de 5cm de lado e sem embutimento, sendo preparada da mesma forma descrita na seção 3.2.

Os parâmetros utilizados na amostra de teste estão presentes na Tabela 1. Nessas marcações utilizou-se um polarizador entre o scanner e a amostra para variar o ângulo de marcação. Cada quadrado marcado tinha 2mm de comprimento lado.

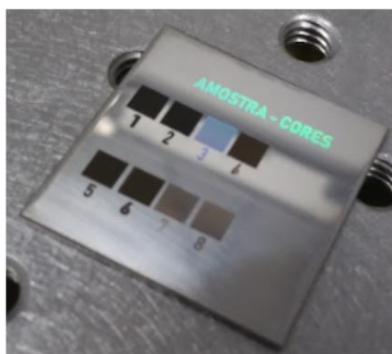
Tabela 1 - Parâmetros da amostra teste.

FILEIRA	QUADRADO	VELOCIDADE (mm/s)	ESPAÇAMENTO (mm)	ÂNGULO (°)	REPETIÇÕES
PRIMEIRA	1	5	0,001	0	1
	2	50	0,0001	0	1
	3	50	0,001	0	1
	4	50	0,0001	40	1
SEGUNDA	5	50	0,0001	30	1
	6	50	0,0001	45	1
	7	50	0,001	10	3
	8	50	0,001	10	5

Fonte: Autora.

A Figura 18 mostra a amostra de teste marcada.

Figura 18 – Amostra de teste marcada com variação de parâmetros.



Fonte: Autora.

Ao perceber que a variação do ângulo de marcação não influenciava na coloração – como pode-se observar comparando as cores dos quadrados 2 e 4, e 5 e 6 – este parâmetro foi retirado das marcações posteriores e não foi mais utilizado o polarizador.

Por fim, com a potência mantida em torno de 600mW, a fim de analisar melhor a influência de cada parâmetro nas marcações, optou-se por aumentar a variação da velocidade

das marcações seguintes, variando de 5 a 500 mm/s, o espaçamento de 0,1 a 0,0001 mm e a taxa de repetição mantendo-se no valor de 1, 3 e 5 repetições.

A variação de parâmetros nos dois tipos de aço nas amostras seguintes seguem os parâmetros da Tabela 2. Entre uma amostra e outra, foi variado o número de repetições entre 1, 3 e 5, porém os parâmetros de velocidade e espaçamentos foram seguidos conforme Tabela 2. Dessa forma, nas amostras 1 e A há apenas a primeira marcação, nas amostras 2 e B há três repetições, e, nas amostras 3 e C, cinco repetições. Esse padrão foi seguido nas amostras de aço inoxidável 304 para comparação entre os resultados nos dois tipos de aço.

Tabela 2 - Parâmetros de marcação das amostras.

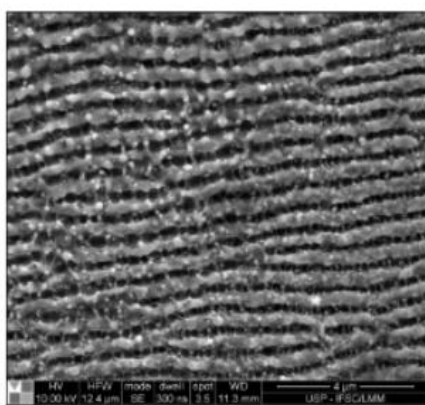
FILEIRA	QUADRADO	VELOCIDADE (mm/s)	ESPAÇAMENTO (mm)
PRIMEIRA	1	5	0,01
	2	50	0,01
	3	100	0,01
	4	500	0,01
SEGUNDA	5	5	0,001
	6	50	0,001
	7	100	0,001
	8	500	0,001
TERCEIRA	9	5	0,0001
	10	50	0,0001
	11	100	0,0001

Fonte: Autora.

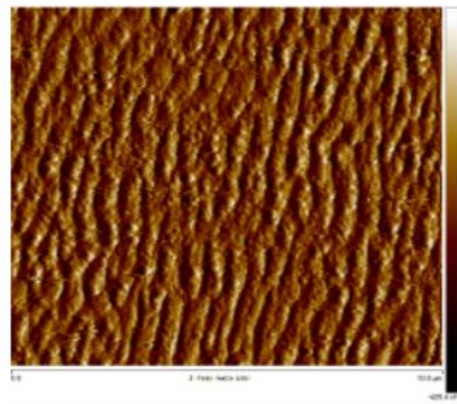
3.4 Análises

A análise dos resultados das marcações referentes às amostras 1, 2, 3, A, B e C foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na amostra teste foram utilizadas a Microscopia de Força Atômica (AFM) e por Espectroscopia de Raio X (EDX) para estudo da formação das nanoestruturas e a influência da marcação na composição do material. Os tipos de resultados que serão obtidos na análise da marcação estão exemplificados na Figura 19.

Figura 19 - Imagens de amostra marcada: (a) MEV e (b) AFM.



(a)



(b)

FONTE: MEV e AFM/IFSC/USP.

4 RESULTADOS

4.1 Amostras

Seguindo os procedimentos descritos na seção 3.2, as amostras foram preparadas por meio da secção, embutimento, lixamento, polimento e limpeza e, por fim, identificadas com uma marcação a laser realizada na parte inferior de cada amostra, sendo que as amostras de aço 316L foram enumeradas de 1 a 3 e as amostras de aço inoxidável 304 foram classificadas pelas letras de A a C. As Figura 20 e Figura 21 mostram, as amostras inicialmente cortadas e identificadas após o embutimento, respectivamente.

Figura 20 - Amostras após o corte.



Fonte: Autora.

Figura 21 - Amostras após embutimento e identificação.



Fonte: Autora.

4.2 Análises

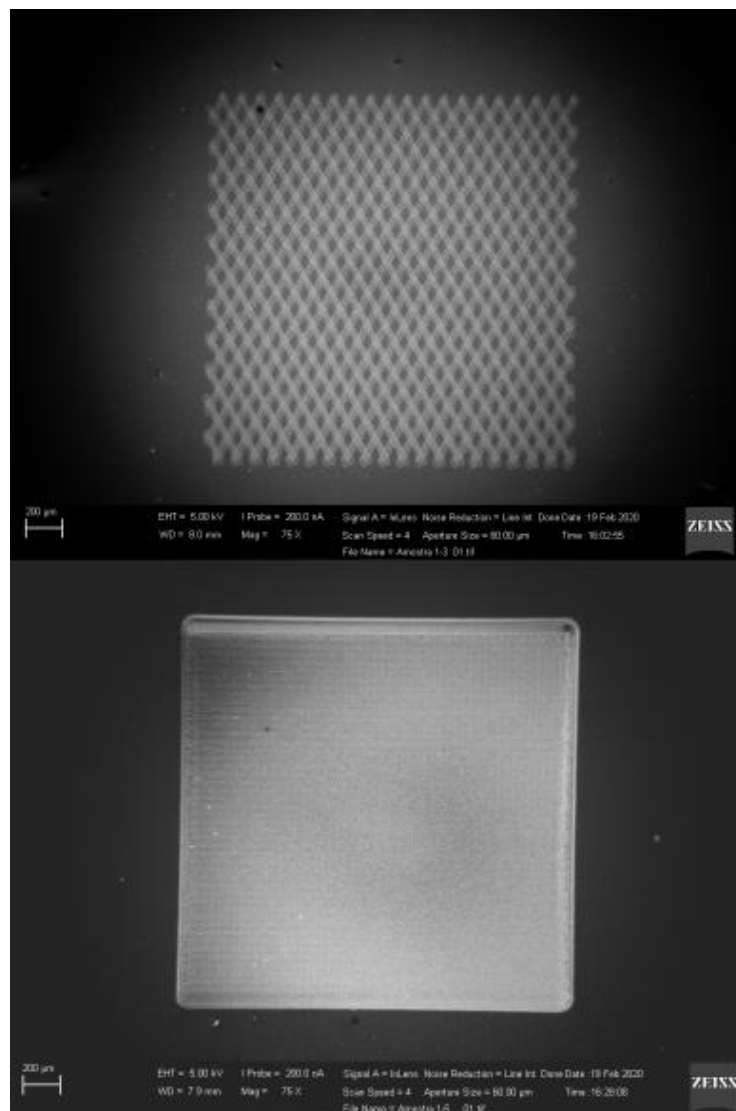
As análises de AFM e EDX foram realizadas na amostra teste enquanto a análise em MEV foi feita nas outras amostras para estudo das nanoestruturas e a influência da marcação no material.

4.2.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para analisar o comportamento nanométrico em cada marcação, inicialmente foi realizada análise por MEV nas amostras 1, 2 e 3 e A, B e C. A diferença entre elas já pode ser observada em escala micrométrica, pois os padrões de marcação observados variaram consideravelmente apenas com as variações de parâmetros, sem nenhuma mudança na geometria das marcações.

A Figura 22 mostram claramente essa diferença, onde pode-se verificar um padrão gravado em forma quadrangular já na escala de 200 μm , porém o preenchimento do quadrado é diferente entre elas.

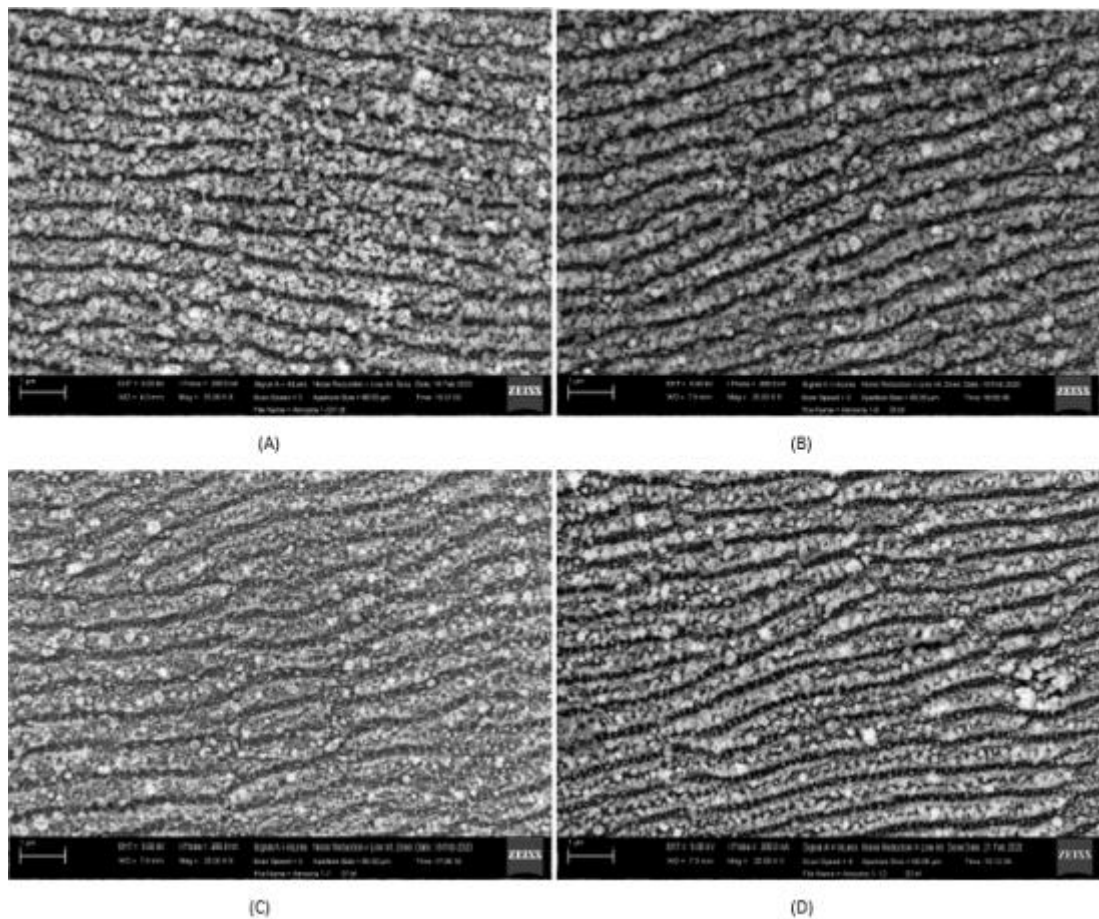
Figura 22 - Análise em MEV da amostra 1 dos quadrados números três e cinco, respectivamente.



Fonte: MEV/IFSC/USP.

Com relação às nanoestruturas, na primeira amostra foi obtida uma estrutura periódica nos quadrados de número 1, 6, 7 e 12. Os resultados podem ser comprovados por meio da Figura 23. As figuras apresentadas adiante possuem escala de 1 μm .

Figura 23 - Análise em MEV da amostra 1 dos quadrados números (A) um, (B) seis, (C) sete e (D) doze.



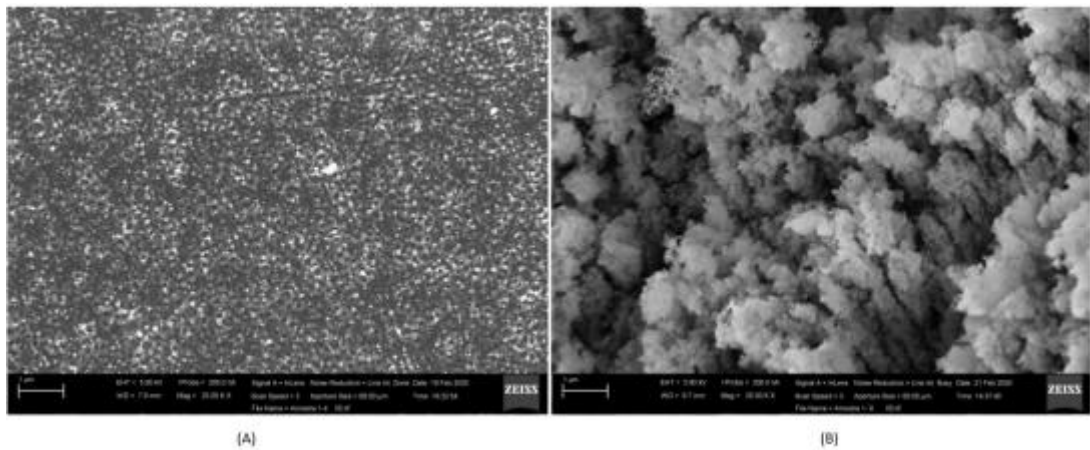
Fonte: MEV/IFSC/USP.

Assim, comparando com os parâmetros utilizados nessas quatro amostras, pode-se observar que os parâmetros velocidade de marcação e espaçamento são inversamente relacionados, isto é, para se obter uma estrutura periódica, precisamos de menores velocidades de marcação e maiores espaçamentos - como no caso do primeiro quadrado da amostra 1, feito com 5 mm/s e 0,01 mm de espaçamento - ou maiores velocidades combinados a menores espaçamentos - como no quadrado 12 feito com 500 mm/s e 0,0001 mm de espaçamento. Valores médios combinados também resultam em periódicos, como nos quadrados 6 e 7 em

que a velocidade utilizada foi de 50 e 100 mm/s respectivamente, e os dois com espaçamento 0,001 mm.

Para comprovar de outra forma esse resultado, pode-se observar os quadrados de número 4 e 9 da amostra 1. Como os parâmetros velocidade e espaçamento não foram combinados de forma inversa, sendo alta velocidade e espaçamento no quadrado 4 (500 mm/s e 0,01 mm, respectivamente) e baixa velocidade e espaçamento no quadrado 9 (5 mm/s e 0,0001, respectivamente), não houve formação de nanoestruturas periódicas. O resultado pode ser observado na Figura 24, em que se pode notar que não há presença de periodicidade.

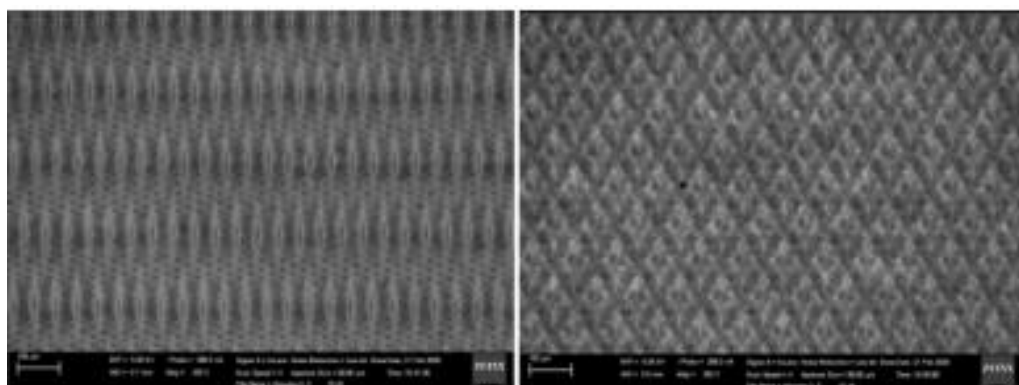
Figura 24 - Análise em MEV da amostra 1 dos quadrados números (A) quatro e (B) nove.



Fonte: MEV/IFSC/USP.

Na amostra 2, nota-se a mesma diferença macroscópica entre as marcações, como observado na Figura 25.

Figura 25 - Análise em MEV da amostra 2 dos quadrados números dois e nove, da esquerda para a direita.

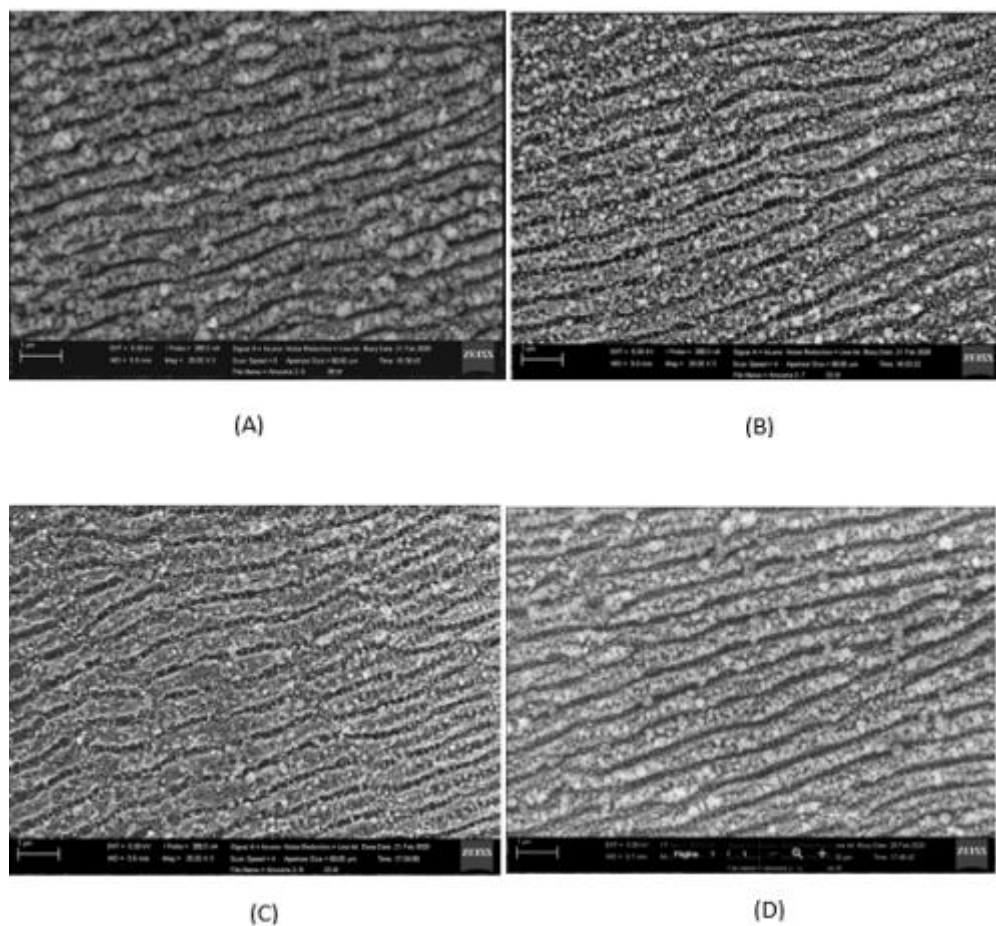


Fonte: MEV/IFSC/USP.

Acredita-se que os aparentes picos presentes na imagem são formados por deposição de material restante após a passagem do laser, e os vales sejam resultados da aplicação dos pulsos.

As amostras que apresentaram nanoestruturas periódicas foram as feitas nos quadrados 6, 7, 8 e 12. Pode-se observar que segue um pouco do padrão da primeira amostra: valores de velocidade e espaçamento inversamente combinados geram *ripples*. As imagens das análises desses quadrados podem ser observadas na Figura 26.

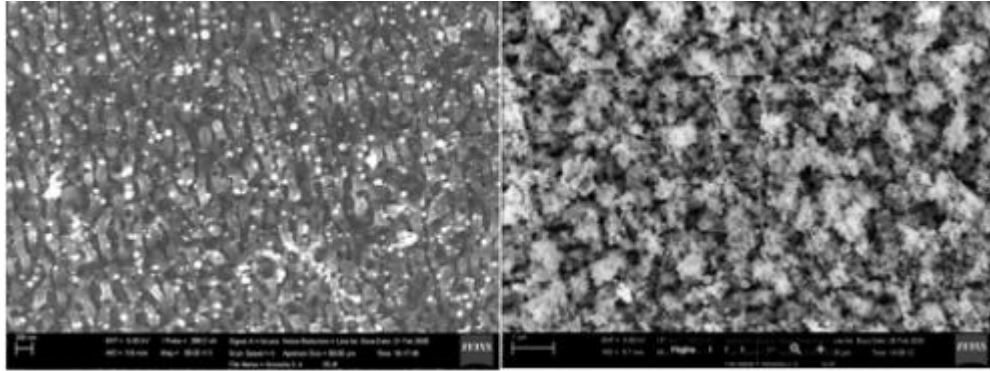
Figura 26 - Análise em MEV da amostra 2 dos quadrados números (A) seis, (B) sete, (C) oito e (D) doze.



Fonte: MEV/IFSC/USP.

Os outros quadrados apresentaram estruturas sem organização periódica. A Figura 27 mostra os quadrados 4 e 10, respectivamente, ilustrando as estruturas obtidas.

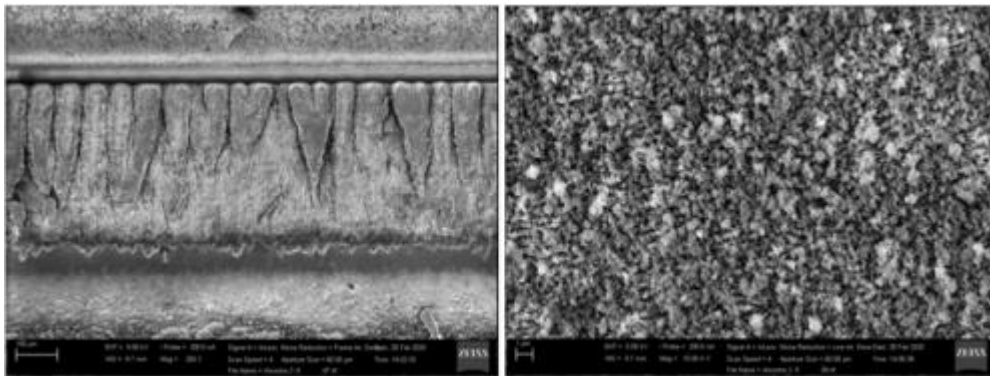
Figura 27 - Análise em MEV da amostra 2 dos quadrados números quatro e dez., respectivamente.



Fonte: MEV/IFSC/USP.

A marcação mais crítica, assim como na amostra 1, foi a do quadrado número nove, em que havia baixos valores de espaçamento e velocidade, resultando em uma estrutura caótica e aparentemente bem afetada pelo laser. Pode-se observar esse resultado na Figura 28. Vê-se que o aumento do número de repetições aumentou a desorganização e o tamanho das nanoestruturas na amostra, conforme dito na literatura estudada.

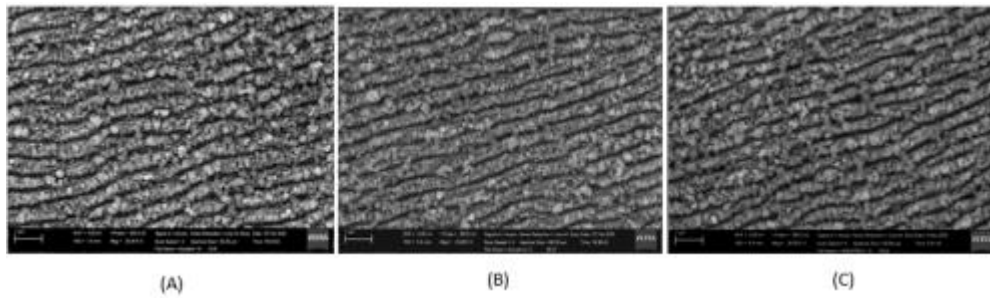
Figura 28 - Análise em MEV da amostra 2 do quadrado nove.



Fonte: MEV/IFSC/USP.

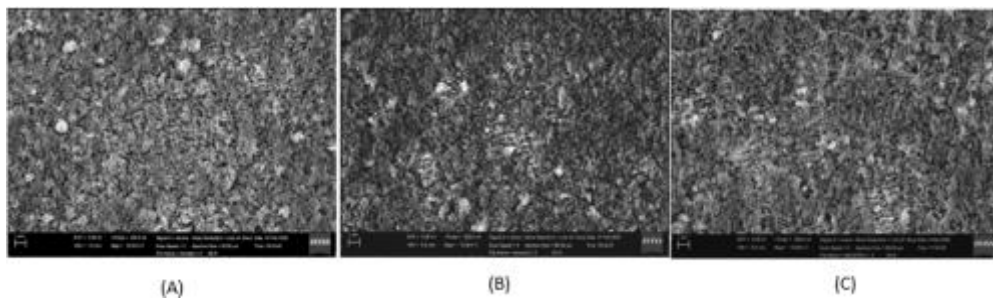
A amostra 3 segue o mesmo padrão das amostras 1 e 2, mostrando que o aumento das repetições intensifica o resultado gerado com apenas uma marcação, ou seja, são raros os casos em que a amostra não tem nanoestruturas periódicas após a primeira marcação e passa a adquirir após várias repetições; a tendência é manter o resultado. Para comprovar esse fenômeno, a Figura 29 mostra a comparação entre a marcação do quadrado 6 das três amostras e a Figura 30 mostra a comparação do quadrado 5.

Figura 29 - Análise em MEV do quadrado 6 das amostras (A) 1, (B) 2 e (C) 3.



Fonte: MEV/IFSC/USP.

Figura 30 - Análise em MEV do quadrado 5 das amostras (A) 1, (B) 2 e (C) 3.



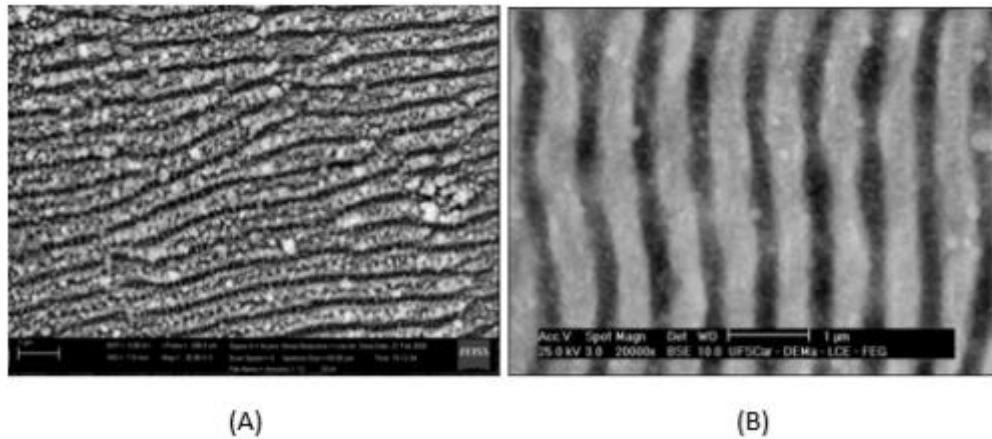
Fonte: MEV/IFSC/USP.

Assim, vê-se que os parâmetros que realmente influenciam na obtenção das nanoestruturas periódicas são velocidade e espaçamento, sendo que repetições não influenciam na formação de *ripples*.

Essas análises foram realizadas em três amostras, referentes ao aço inoxidável 316L. Foi observado que o mesmo padrão visto nas amostras de aço inoxidável 316L se seguiu nas amostras de aço 304, como observado na Figura 31, que compara os quadrados de número 12 das amostras 1 (aço 316L) e A (aço 304).

Vale ressaltar que a diferença de direção das estruturas periódicas nas amostras de aço 304 e 316L apareceram nas medições pelo fato de as amostras de aço 304 terem sido realizadas perpendicularmente, em momentos, equipamentos e por técnicos diferentes das amostras de aço 316L. Essa diferença não influencia nos resultados deste estudo.

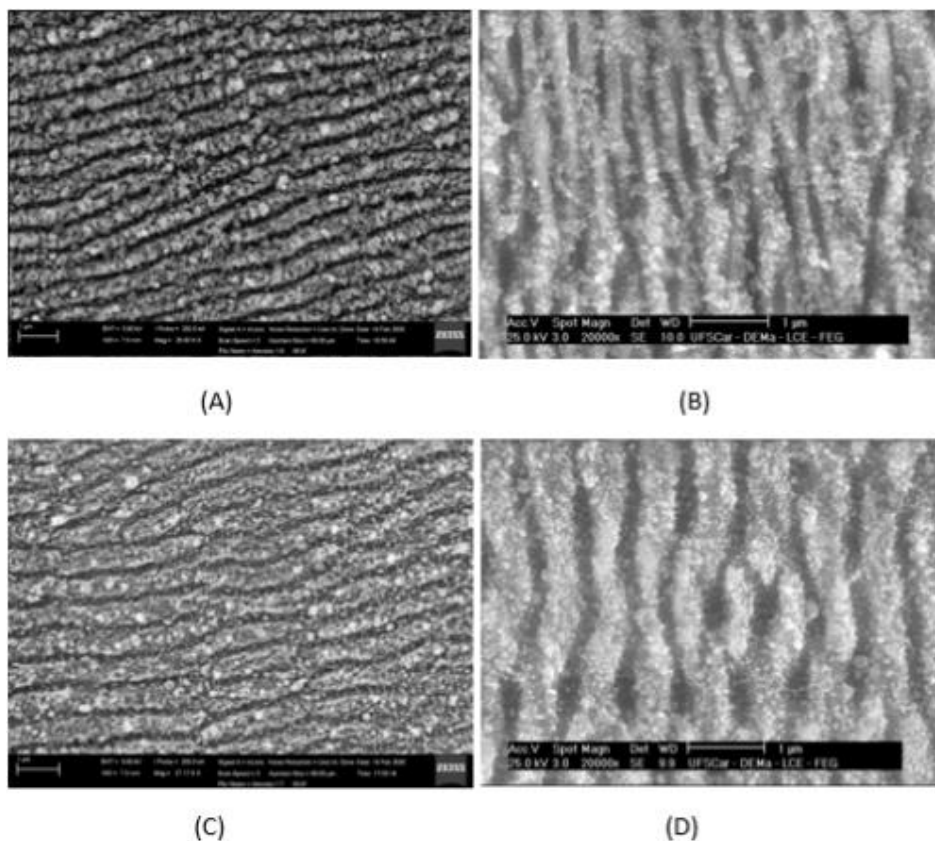
Figura 31 - Análise em MEV do quadrado 12 das amostras (A) 1 - aço 316L e (B) A - aço 304.



Fonte: MEV/IFSC/USP e MEV/DEMA/UFSCAR.

Observa-se a presença característica de ondulações periódicas dos *ripples* nas duas imagens. Para real confirmação, foram comparadas outras marcações, entre as amostras 1 e A, como mostrado na Figura 32.

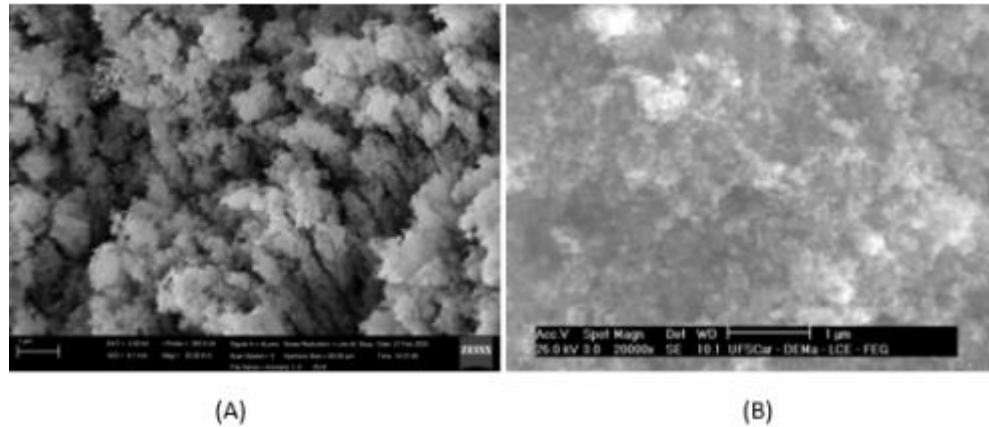
Figura 32 - Análise em MEV dos quadrados (A) 6 - amostra 1 (B) 6 - amostra A (C) 7 - amostra 1 e (D) 7 - amostra A.



Fonte: MEV/IFSC/USP e MEV/DEMA/UFSCAR.

Como visto, os *ripples* foram formados em ambos os materiais quando utilizados os mesmos parâmetros de marcação. Essa afirmativa pode ser confirmada também no sentido contrário, ou seja, os quadrados marcados com parâmetros que não geraram *ripples*, foram os mesmos nos dois materiais, como podemos ver na Figura 33.

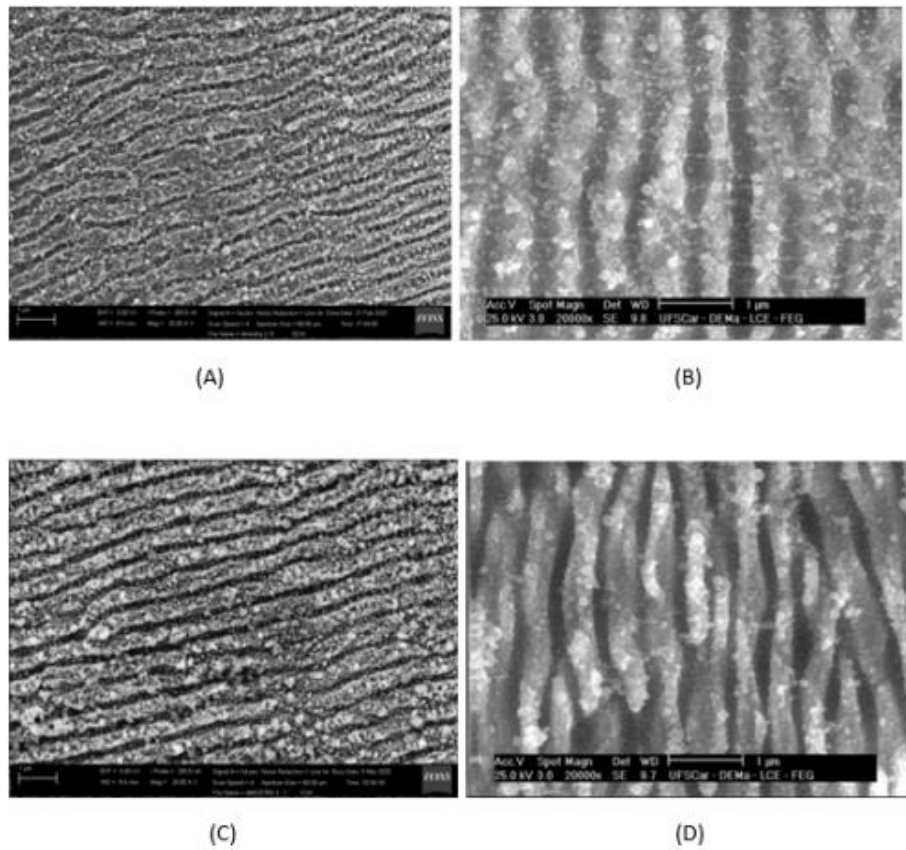
Figura 33 - Análise em MEV dos quadrados (A) 9 - amostra 1 e (B) 9 - amostra A.



Fonte: MEV/IFSC/USP e MEV/DEMA/UFSCAR.

Assim, vê-se que se confirma a conclusão de que parâmetros medianos ou uma combinação adequada, como descrito anteriormente (como maior velocidade e menor espaçamento) geram *ripples* nos dois materiais e parâmetros muito extremos não geram essas nanoestruturas. Podemos observar também que o fato de o aumento do número de repetições não influenciar na geração das nanoestruturas, se mantém nas amostras B e C do aço 304, como observado na Figura 34, que compara as amostras 2 e 3 com as amostras B e C, respectivamente.

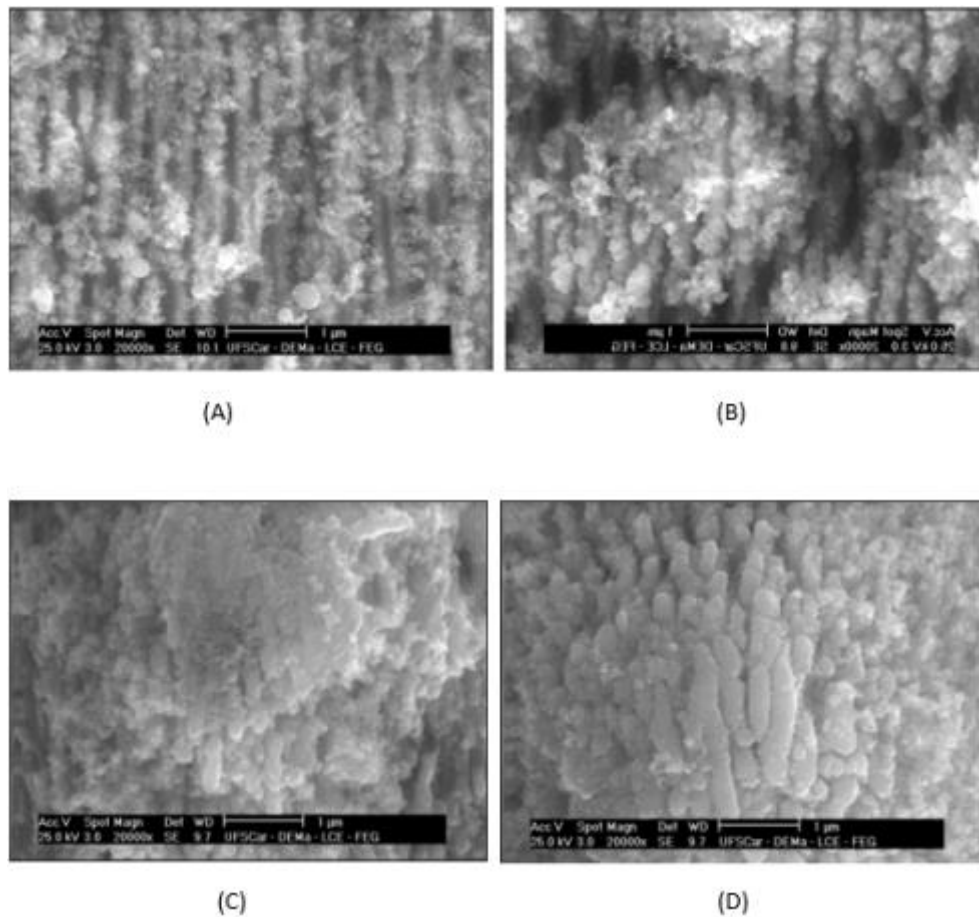
Figura 34 - Análise em MEV dos quadrados (A) 8 - amostra 2 (B) 8 - amostra B (C) 7 - amostra 3 e (D) 7 - amostra C.



Fonte: MEV/IFSC/USP e MEV/DEMA/UFSCAR.

Também foi possível observar, nas amostras de aço inox 304, formações de estruturas caóticas, bem como nas primeiras análises, devido aos parâmetros extremos utilizados. Tais estruturas são mostradas na Figura 35.

Figura 35 - Análise em MEV dos quadrados (A) 11 - amostra A (B) 10 - amostra B (C) 9 - amostra C e (D) 10 - amostra C.

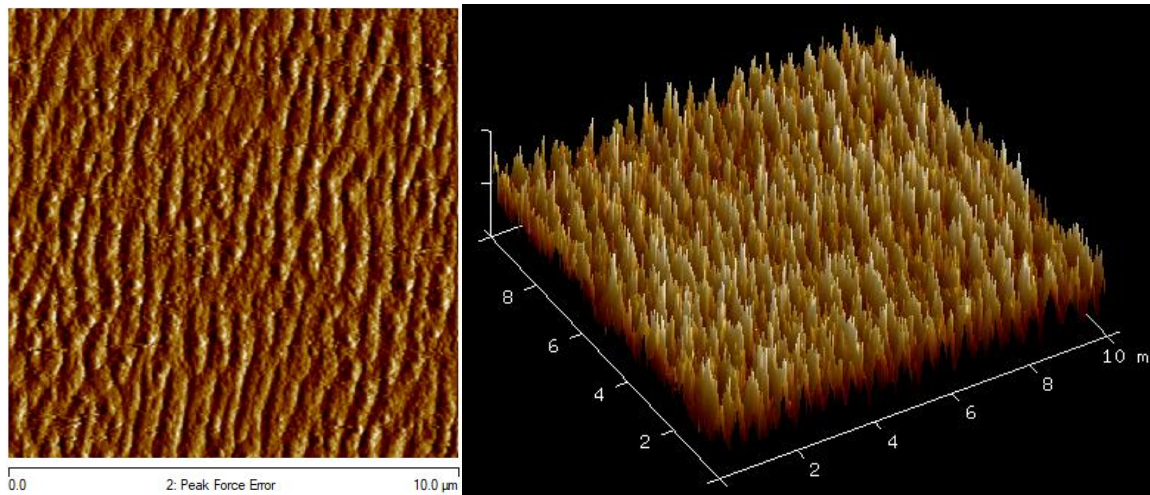


Fonte: MEV/DEMA/UFSCAR.

4.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Essa análise foi realizada na amostra de teste e seus resultados foram de acordo o que havia sido observado nas outras amostras por meio do MEV. Nas marcações em que os parâmetros foram mais equilibrados, houve a formação de nanoestruturas periódicas, como podemos observar na Figura 36 que mostra o quadrado 7 que foi marcado com velocidade de 50 mm/s e espaçamento 0,01 mm.

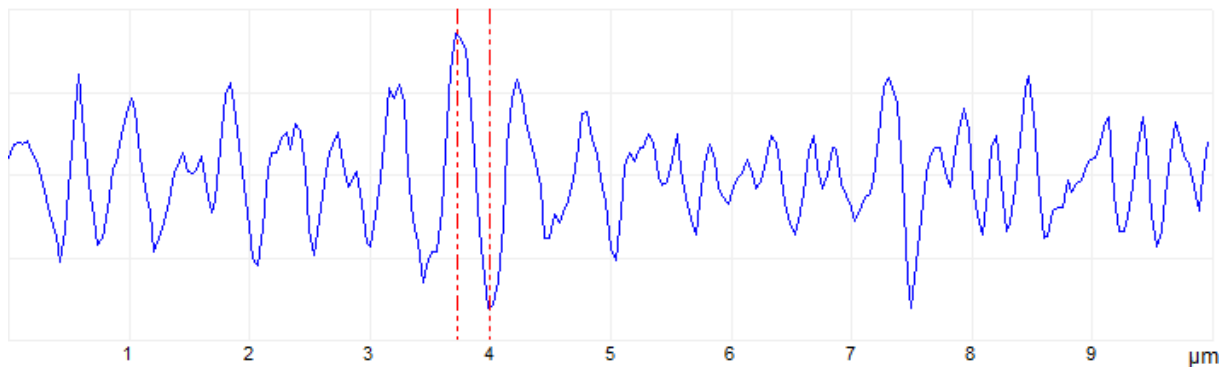
Figura 36 - Análise em AFM do quadrado 7 da amostra teste.



Fonte: AFM/IFSC/USP.

Nessa marcação, o seu perfil mostrado na Figura 37 confirma a periodicidade da marcação realizada.

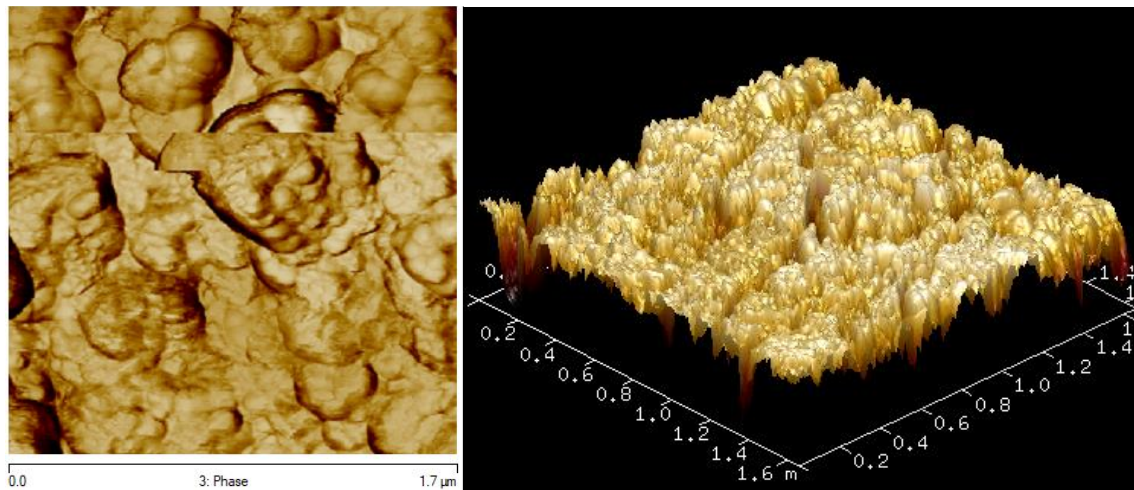
Figura 37 - Perfil de rugosidade do quadrado 7 da amostra teste.



Fonte: AFM/IFSC/USP.

Observou-se que nas marcações em que os parâmetros são extremos não houve formação de nanoestrutura, mas sim de uma estrutura caótica sem periodicidade. Um exemplo seria o quadrado 1 da primeira fileira da amostra demonstrada na Figura 38, em que se usou uma velocidade bem baixa (5mm/s) e um espaçamento pequeno (0,001 mm).

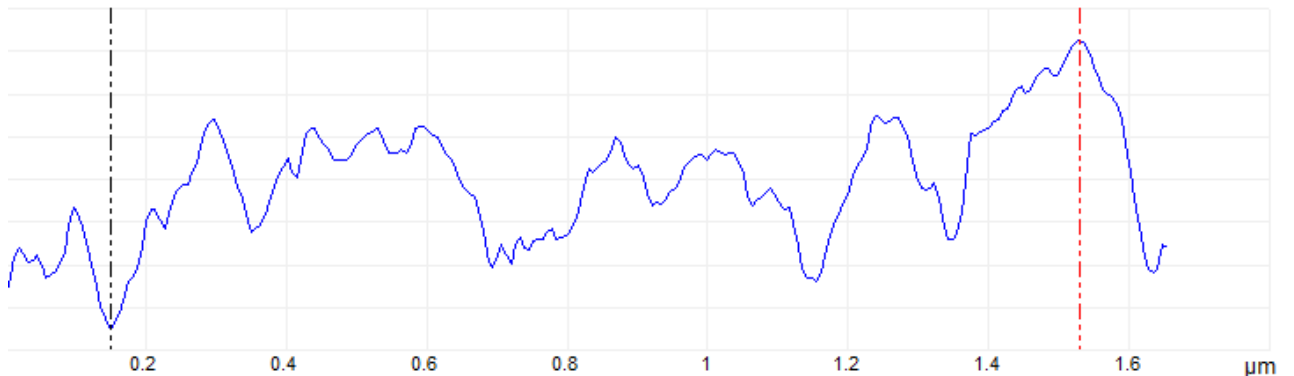
Figura 38 – Análise em AFM do quadrado 1 da amostra teste.



Fonte: AFM/IFSC/USP.

Nessa marcação, seu perfil mostrado na Figura 39 confirma a não-periodicidade da marcação realizada.

Figura 39 - Perfil de rugosidade do quadrado 1 da amostra teste.



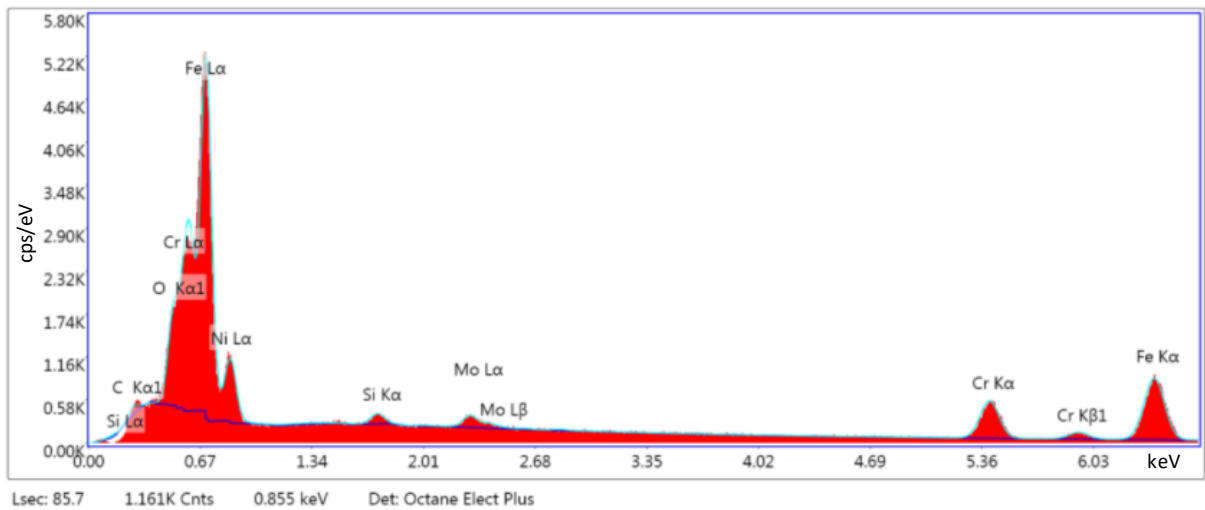
Fonte: AFM/IFSC/USP.

Assim, pela análise de Microscopia de Força Atômica, pode-se confirmar os mesmos resultados da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura: parâmetros equilibrados geram nanoestruturas periódicas enquanto combinações de parâmetros extremos não são capazes de produzir periodicidade.

4.2.3 Espectroscopia de Raio-X (EDX)

A análise em EDX também foi realizada na amostra teste para verificar se houve alterações na composição do material pós-marcação. A Figura 40 mostra a análise feita no metal base, ou seja, no aço inoxidável 316L antes da marcação.

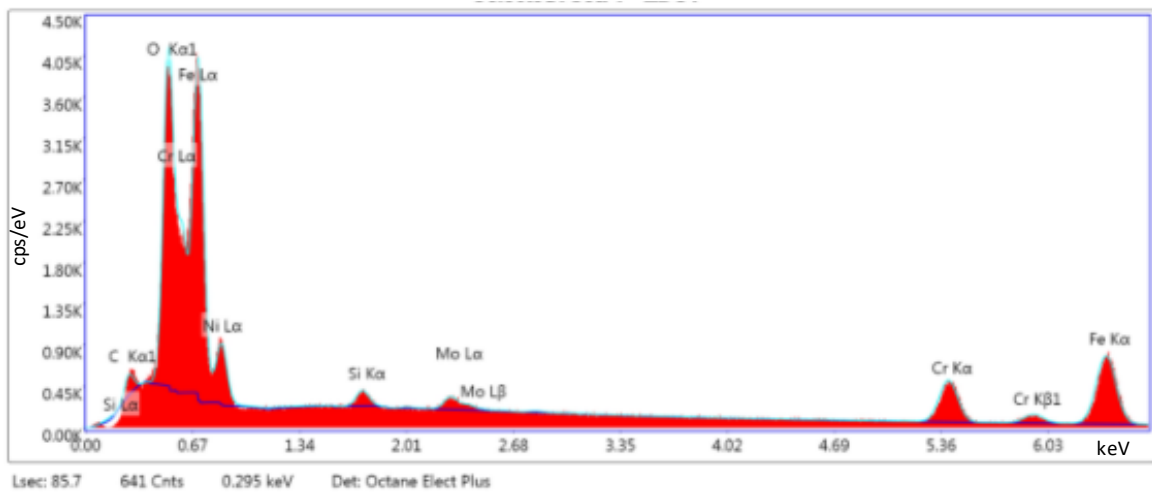
Figura 40 - Análise em EDX do metal base da amostra teste.



Fonte: SMM/USP.

Em seguida, mediu-se a região marcada do quadrado 7 da amostra para comparação. O resultado dessa análise está mostrado na Figura 41.

Figura 41 - Análise em EDX do quadrado 7 da amostra teste.



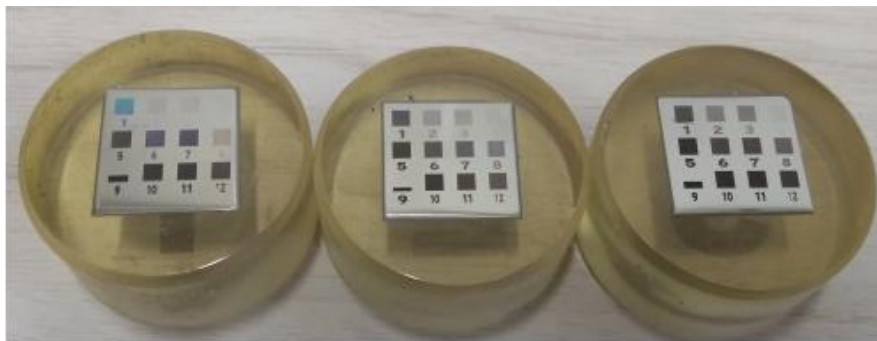
Fonte: SMM/USP.

Com bases nas análises acima, pode-se observar que após a marcação os principais componentes do metal permanecem sem mudança quantitativa. Porém, houve um aumento bem significativo de oxigênio na amostra após a marcação, o que sugere que o metal sofreu corrosão na região marcada, o que pode ter ocorrido por conta do aquecimento local, mesmo que por fração de segundos, realizado pelo laser. Entretanto, para real concretização do motivo da corrosão, seria necessário um estudo mais profundo.

4.3 Marcação e coloração

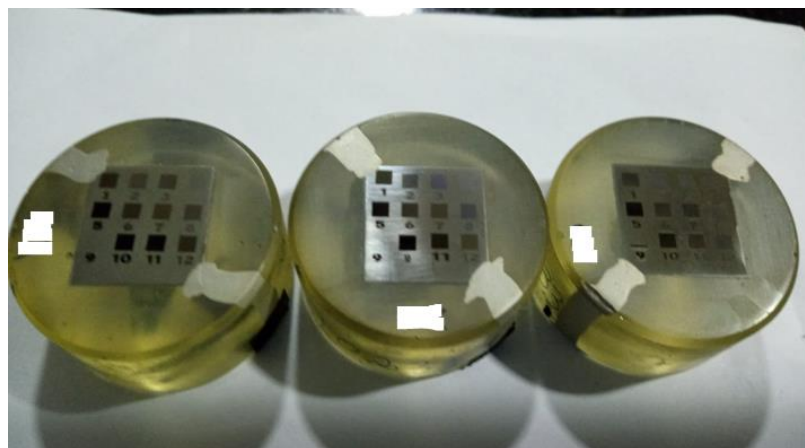
As amostras marcadas do aço 316L estão mostradas na Figura 43, onde pode-se observar as três fileiras marcadas com cada quadrado enumerado. Cada um deles foi marcado seguindo os parâmetros da Tabela 2. As amostras de 304 seguem o mesmo padrão e são mostradas na Figura 44.

Figura 43 - Cores geradas nas amostras 1, 2 e 3 (da esquerda para a direita) de aço inoxidável 316L.



Fonte: Autora

Figura 44 - Cores geradas nas amostras A, B e C (da esquerda para a direita) de aço inoxidável 304.



Fonte: Autora

Observou-se que algumas marcações ficaram mais sólidas, sendo que outras variavam bastante sua coloração de acordo com o ângulo da luz incidente. Nas amostras 1 e A as cores ficavam mais variáveis com a luz. Conforme as repetições aumentavam, as cores ficavam mais sólidas, como pode-se observar nas duas últimas amostras das Figura 433 e 44, o que indica que o número de repetições é um parâmetro que influencia na solidez da coloração por promover maior preenchimento do espaço.

Com relação às cores obtidas nas marcações, observou-se que as marcações que geraram *ripples* tenderam a adquirir uma cor mais amarronzada e, na maioria delas, a cor não variava tanto com o ângulo da luz como nas amostras que geraram estruturas caóticas, sendo que a coloração ficava mais fixa à medida que o espaçamento diminuía, o que faz sentido, pois a área do quadrado estaria mais preenchida devido ao menor espaçamento.

Pode-se verificar que o primeiro quadrado da amostra 1 gerou *ripples*, porém sua cor variava de acordo com a luz, atingindo até um tom azulado. Isso nos leva a concluir que mesmo com baixas velocidades, é o espaçamento que mais influencia na fixação da cor, quando se olha para um mesmo número de repetições.

Porém, ao comparar o mesmo quadrado com as amostras 2 e 3, vemos que sua coloração ficou mais fixa, ou seja, o número de repetições, nesse caso, ajudou a manter uma coloração mais homogênea e com menor variação de tonalidade. Esse fenômeno também ocorre, curiosamente, com o quadrado de número 8, que possui parâmetros intermediários, provavelmente por conta da alta velocidade, porém espaçamento médio.

Nos quadrados número 12 de cada uma das amostras, não foram observadas mudança de coloração significativa, à medida que se aumentava o número de repetições, observando-se a mesma tonalidade nas 3 amostras.

A tabela 4.1 mostra os resultados gerais de coloração das amostras. A amostra de aço 304 seguiu o mesmo padrão da amostra 316L.

Tabela 3 - Coloração das marcações das amostras do aço 316L.

QUADRADO	TIPO DE ESTRUTURA OBTIDA	COLORAÇÃO
1	Periódica	Variável
2	Caótica	Variável
3	Caótica	Variável
4	Caótica	Variável
5	Caótica	Marrom
6	Periódica	Marrom
7	Periódica	Marrom
8	Periódica	Variável
9	Caótica	Preta
10	Caótica	Preta
11	Caótica	Marrom escuro
12	Periódica	Marrom

Fonte: Autora

Vale ressaltar que os quadrados de coloração variável adquiriam coloração mais fixa à medida que se aumentava o número de repetições nas amostras.

5. CONCLUSÃO

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de geração de nanoestruturas periódicas obtidas por meio de marcação colorida a laser Ti:Safira femtossegundo e suas influências na superfície de aço inoxidável.

Por meio de testes prévios, chegou-se a parâmetros de velocidade, espaçamento e número de repetições adequados para estudo e as amostras utilizadas nas análises foram preparadas corretamente antes das marcações. Essa preparação anterior contribuiu muito para o sucesso do trabalho.

Após a preparação, as amostras foram marcadas e diferentes cores puderam ser observadas, desde cores variáveis com o ângulo de incidência da luz até cores mais sólidas como marrom e preto. Com o aumento do número de repetições, as cores tendiam a ficar mais sólidas. Em um mesmo número de repetição, o espaçamento é o parâmetro que influenciou a solidez da cor, já que a área do quadrado estaria mais preenchida. Observou-se, também, que as marcações que geraram *ripples* adquiriram uma cor mais amarronzada e, na maioria delas, a cor não variava tanto com o ângulo da luz como nas amostras que geraram estruturas caóticas.

Por meio das análises em Microscópio Eletrônico de Varredura, foi possível observar padrões diferentes nas marcações em escala micrométrica, gerando variados tipos de desenhos dentro dos quadrados marcados. Constatou-se, ainda, que os parâmetros velocidade de marcação e espaçamento são inversamente relacionados, portanto para se obter uma estrutura periódica, precisa-se de menores velocidades de marcação e maiores espaçamentos – ou ao contrário – e que parâmetros muito extremos não geram essas nanoestruturas. E, também, o aumento do número de repetições não influenciou na geração das nanoestruturas. Isso ocorreu tanto no aço inoxidável 316L como no 304, que apresentaram características bem semelhantes nas análises, mostrando que não há influência do tipo de aço inoxidável na formação das nanoestruturas.

Nas análises por meio de Microscopia de Força Atômica confirmou-se essa afirmação, já que o perfil das amostras se mostrou periódico e com rugosidade pouco variável entre picos e vales em marcações feitas com parâmetros medianos, enquanto se mostrou sem padrão e com não-homogeneidade na rugosidade em marcações feitas com parâmetros extremos.

Por fim, nas observações feitas por meio da Espectroscopia de Raio X, foi observado que a composição do aço inoxidável não muda após a marcação a laser femtossegundo, porém há um grande aumento na quantidade de oxigênio na área marcada, o que sugere presença de corrosão após o processo.

Portanto, as marcações coloridas à laser femtossegundo são possíveis e práticas de serem realizadas, entretanto há necessidade de observar os parâmetros utilizados quando o objetivo for adquirir nanoestruturas periódicas. Além disso, é necessário que a marcação seja realizada em ambiente controlado para reduzir as chances de corrosão no material.

REFERÊNCIAS

1. ŠVANTNER, M. et al. Influence of laser ablation on stainless steel corrosion behaviour. *Proceedings of 20th International Conference on Metallurgy and Materials METAL*. 2011, p. [S.l.: s.n.].
2. LAAKSO, P. et al. Relation of laser parameters in color marking of stainless steel. *12th Conference on Laser Processing of Materials in the Nordic Countries (NOLAMP)*. 2009.
3. VALETTE, S. et al. Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance. *Applied Surface Science, Elsevier*, p. 4696–4701. 2006, Vol. v. 252, n. 13.
4. ŠVANTNER, M., KUČERA, M. e HOUDKOVÁ, Š. Possibilities of stainless steel laser. *METAL 2012—21st International Conference on Metallurgy and Materials*, p. 980–986. 2012.
5. JWAD, T. et al. . Laser induced ripples' gratings with angular periodicity for fabrication. . *Applied Surface Science, Elsevier*, p. 449–456. 2018, Vol. v. 453.
6. LI, G. et al. Realization of diverse displays for multiple color patterns on metal surfaces. *Applied Surface Science, Elsevier*, p. 451–455. 2014, Vol. v. 316.
7. JR, W. D. C. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro : LTC Editora, 2002.
8. HAKIKI, N. E. et al. Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: influence of the alloying elements. . *Journal of the Electrochemical Society*. 1998, p. 3821., Vol. v. 145, n. 11.
9. TEIXEIRA, Mariane Mendes. Laser. *Brasil Escola*. [Online] [Citado em: 21 de Setembro de 2021.] <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/laser.htm..>
10. Laser | Tipos e Componentes do Laser. River Glennapts. [Online] [Citado em: 21 de Setembro de 2021.] <https://riverglennapts.com/pt/diode/304-laser-types-and-components-of-laser.html>.
11. Neto, Jarbas Caiado de Castro. PRINCÍPIOS BÁSICOS DO FUNDAMENTO DO LASER. São Carlos : s.n.
12. Ribeiro, Martha Simões. Laser de baixa intensidade. 2011.
13. BAGNATO, Vanderlei Salvador. Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia. s.l. : Editora Livraria da Física, 2008.
14. Drive, Patrick Henry. Operator's Manual Libra Ultrafast Amplifier Laser System, COHERENT. Santa Clara : s.n.

15. **INJEYAN, Hagop e GOODNO, Gregory D.** High power laser handbook. s.l. : McGraw-Hill Education, 2011. 978-0-07-160902-9.
16. **VOROBIEV, Anatoliy Y. e GUO, Chunlei.** Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. Laser & Photonics Reviews. n. 3, 2013, Vol. v. 7.
17. **Bratifich, Rafael.** Fabricação e caracterização de nanoestruturas periódicas metálicas para aplicações em dispositivos plasmônicos. São Carlos : s.n., 2015.
18. **DUSSER, Benjamin et al.** Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking. Optics express. n. 3, 2010, Vols. v. 18, p. 2.
19. **YAO, Jianwu et al.** Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses. Applied Surface Science. n. 19, 2012, Vol. v. 258.
20. **JWAD, Tahseen et al.** Laser induced ripples' gratings with angular periodicity for fabrication of diffraction holograms. Applied Surface Science. 2018, Vol. v. 453.
21. **IONIN, Andrey A. et al.** Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces. Applied Physics A. 2012, Vol. v. 107, n. 2.
22. **CALLISTER JR, Willian D.** Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro : LTC Editora, 2002.
23. **DILLON, C. P.** Corrosion resistance of stainless steels. s.l. : CRC Press, 1995.
24. **COHERENT.** User manual libra-s: Industrial, one-box, diode pumped, ultrafastti:sapphire amplifier.
25. **Optronics, Sintec. Sintec Optronics. Sintec Optronics.** [Online] [Citado em: 08 de nov. de 2021.] <http://www.sintecoptronics.com/markinghead.asp>.
26. **PAVANATI, H. C.** Noções básicas de preparação metalográfica.
27. **Neto, Francisco Cavilha.** Efeito da modulação de potência na soldagem autógena a laser dos aços SAE 1020, 1045 e 4140. Research Gate. 2020.
28. **Oliveira, João Paulo Dupinska de.** SENSOR DE LASER PARA MEDIÇÃO DA VELOCIDADE DA LUZ. Curitiba : s.n., 2011.

